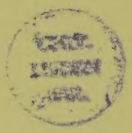
QUANTITATIVE MESSUNGEN ZUM UMWANDLUNGSVERHALTEN VON KUBISCHEM ZU HEXAGONALEM ZINKSULFID (ZnS)

GEORG STEGER

Diss. München
1983



Quantitative Messungen zum Umwandlungsverhalten von kubischem zu hexagonalem Zinksulfid (ZnS)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Georg Steger
aus Kleinwallstadt(Main)

München 1983

1. Berichterstatter: Prof. Dr.Dr. Heinz Jagodzinski

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Friedrich Frey

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Dezember 1983

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Übersicht 1

2. Problemstellung 2

3. Allgemeine strukturelle Überlegungen 4
   3.1 Die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) 4
   3.2 Die kubisch dichteste Kugelpackung (fcc) 5
   3.3 Darstellungen im reziproken Raum 7

4. Durchführung der Experimente 8
   4.1 Pulvermessungen 8
      4.1.1 Präparation und Temperaturkontrolle bei Temperversuchen 8
      4.1.2 Röntgenographische Untersuchungen 8
      4.1.3 Auswertung der Pulvermessungen 9
   4.2 Einkristallmessungen 10
      4.2.1 Strahlungsquellen und Monochromatoren 10
      4.2.2 Präparation und experimentelle Durchführung 12

5. Polytypie der Kugelpackungen 16
   5.1 Definition und allgemeine Übersicht 16
   5.2 Nomenklatur in der Polytypie 18
      5.2.1 ABC-Notation 18
      5.2.2 Beschreibung nach Ramsdell 18
      5.2.3 Hägg's Notation und Nabarro-Frank-Operator 19
      5.2.4 Zhdanov-Symbolik 19
      5.2.5 Notation nach Jagodzinski 19
   5.3 Theorien zur Polytypie 21
      5.3.1 Die Theorie der Schraubenversetzung nach Frank, Mitchell, Verma & Krishna und Alexander et al. 21
      5.3.2 Thermodynamische Theorie nach Jagodzinski 25
      5.3.3 Mechanismus zur Ausbildung polytyper Strukturen 27

5.4 Experimentelle Ergebnisse 31
5.4.1 In-situ-Messungen im Umwandlungsbereich 31
5.4.2 Temperversuche im Umwandlungsbereich 37
5.5 Diskussion der experimentellen Befunde 39

6. Eindimensionale Fehlordnung und Phasenübergang 43
6.1 Theorie der eindimensionalen Fehlordnung 43
6.1.1 Allgemeine Übersicht 43
6.1.2 Die Fehlordnungstheorie nach Jagodzinski 44
6.2 Auswertung der Experimente 46
6.2.1 Bestimmung des Fehlordnungsgrades γ und Analyse der Halbwertsbreiten 47
6.2.2 Nachfolgewahrscheinlichkeiten im System Sphalerit/Wurtzit 55
6.2.3 Zusammenfassung der Fehlordnungsproblematik 83
6.3 Der Phasenübergang im System Sphalerit/Wurtzit 84
6.3.1 Theorie des Phasenübergangs 84
6.3.2 Experimentelle Ergebnisse bzgl. Phasenübergang 88
6.3.2.1 Pulvermessungen 88
6.3.2.2 Einkristallmessungen 91
6.3.2.2.1 Temperproben 91
6.3.2.2.2 In-situ-Messungen 92
6.3.2 Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der Phasenübergangstheorien 95

7. Anharmonische Effekte bei Zinksulfid 97
7.1 Theoretische Grundlagen der Anharmonizität 97
7.2 Durchführung der Messungen 102
7.3 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse 103

8. Zusammenfassung 108

9. Anhang 112
A Herleitung der Intensitätsgleichung im Rahmen der 1-dimensionalen Fehlordnungstheorie (Differenzenmethode nach Jagodzinski) 112

B Bestimmung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten 118
C Chemische Analysen 120

10. Literaturverzeichnis 121

1. Einleitung und Übersicht

Zinksulfid (ZnS) kristallisiert in zwei allotropen Modifikationen: der kubischen Tief- (ß-ZnS/Sphalerit) und der hexagonalen Hochtemperaturphase (α-ZnS/Wurtzit). Beide Modifikationen sind durch einen strukturellen Phasenübergang miteinander verbunden, der bei 1288±3K /1/ beobachtet wurde.

Diese Substanz ist strukturell in mehrfacher Hinsicht von Interesse:

-Schon frühzeitig beobachtete man Röntgenbeugungsbilder /2/, die sich durch Fehlordnungserscheinungen auszeichneten. Man war später in der Lage, diese Fehlordnung als 1-dimensionale Lagenfehlordnung zu deuten, wie sie im Falle dichtester Kugelpackungen auftreten kann /56/.

-Die Existenz langreichweitiger Strukturen (Polytypen) ist ein vom Standpunkt der Thermodynamik her interessantes Phänomen, da sich die Koexistenz mehrerer Phasen unter gleichen p-T-Bedingungen nach der Gibb'schen Phasenregel nicht ohne weiteres verstehen läßt. Mit dem Einsatz immer besser auflösender Röntgenapparaturen konnte die Zahl der gefundenen Polytypen ständig erweitert werden /6/-/10/.

-Der Phasenübergang, in /1/ beschrieben, wurde von mehreren Autoren mit verschiedenen Methoden weiter untersucht /11-15/ und theoretische Überlegungen über die Art des Übergangs besonders in Verbindung mit erwähnter Polytypie wurden schon frühzeitig durchgeführt/16/.

-Die tetraedrischen Lücken, in denen sich die Atome befinden (Zn in tetraedrischen Lücken von S und umgekehrt), erfordern aufgrund der Umgebungssymmetrie einen Potentialansatz, bei dem die harmonische Näherung nicht mehr ausreicht/17/. In diesem Zusammenhang ist daher die Frage interessant, ob derartige anharmonische Terme auch experimentell nachweisbar sind und für den Phasenübergang von Bedeutung sein könnten.

Auf die einzelnen Punkte soll im Rahmen dieser Arbeit näher eingegangen werden.

2. Problemstellung

Aufgrund röntgenographischer Aufnahmen von getemperten Wurtzit-Kristallen /11/ wurde für den Fall der Umwandlung hexagonal-kubisch geschlossen, daß diese über eine Festkörperreaktion abläuft. Jagodzinski/16/ nahm diese Ergebnisse zum Anlaß, Aussagen über einen möglichen Mechanismus für diese Umwandlung (Dreh- bzw. Stufenversetzungen der einzelnen Schichten untereinander) zu machen.

Ziel vorliegender Arbeit war die Klärung der Dynamik beim Übergang kubisch-hexagonal. Dabei sollte auch die eventuelle Beteiligung polytyper Strukturen an einer solchen Umwandlung abgeklärt werden. Von besonderem Interesse in dieser Hinsicht sind die polytypen "Grundstrukturen" 4H, 6H und 15R (zur Nomenklatur siehe Abschnitt 5.2). Derartige Strukturen werden als metastabile Zwischenphasen betrachtet, die keinesfalls im gesamten Temperaturbereich beider Phasen auftreten, sondern von denen vermutet wird, daß ihre Ausbildung auf den kubisch-hexagonalen Übergangsbereich beschränkt bleibt.
Zur Klärung dieses Phänomens wurden natürliche und synthetische Kristalle röntgenographisch im Übergangsbereich sowohl bei der jeweiligen Temperatur ("in-situ") als auch nach Temperungen untersucht.

Eng verbunden mit erwähnter Problemstellung ist eine Abklärung des Fehlordnungsverhaltens im Umwandlungsbereich, da dieses eine Aussage über die Entropie ermöglicht, die Phasengleichgewichte beeinflußt. Quantitative Rechnungen wurden durchgeführt und sollen Hinweise geben.

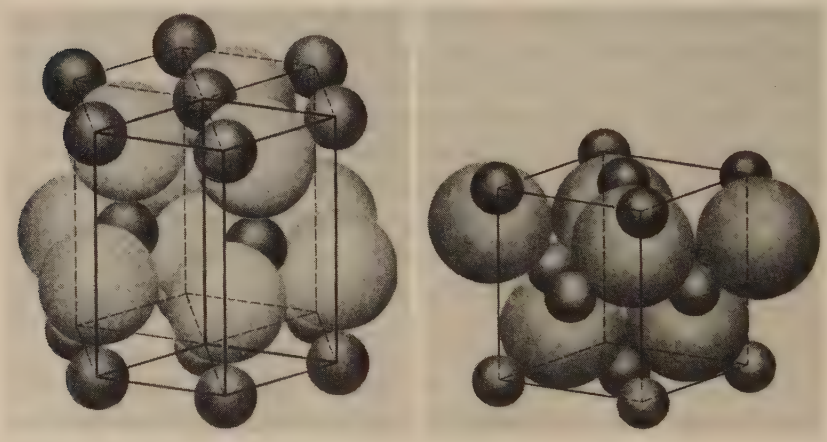
Ein abschließendes Kapitel befaßt sich mit Messungen von anharmonischen Termen im Ansatz für das Kristallpotential. Die hierzu durchgeführten Neutronenuntersuchungen am Pulverdiffraktometer D1A des ILL in Grenoble werden auf Vorläufereffekte bezüglich des zu erwartenden Phasenübergangs geprüft. Aus experimentellen Gründen konnten diese Messungen allerdings nicht bis an den Phasenübergang herangeführt

werden, sondern mußten bereits bei 1273K beendet werden, jedoch können aus den Ergebnissen wichtige meßtechnische Schlußfolgerungen für die Bestimmung anharmonischer Anteile mittels Pulvermessungen gezogen werden.

Ein ursprüngliches Ziel der Arbeit, Neutronenmessungen direkt am Phasenübergang durchzuführen und dabei statische und dynamische Anteile zu separieren, sowie Rückschlüsse auf die Art des Phasenübergangs zu ziehen, konnte aus Gründen der Unbestimmtheit eines derartigen strukturellen Übergangs nicht verwirklicht werden (s.a. Abschnitt 6.3).

3. Allgemeine strukturelle Überlegungen

Die beiden Phasen des Zinksulfids kristallisieren in dichtesten Kugelpackungen, wobei die kubische als fcc-, die hexagonale als hcp-Struktur beschreibbar ist. Dabei liegen die Stapelrichtungen im kubischen Falle in Richtung [111], im hexagonalen Falle in Richtung von [001]. In dieser Beschreibungsweise werden die ZnS-Doppelschichten als eine Stapelschicht betrachtet.



(a) (b)

Abb. 1:
Hexagonal dichteste Kugelpackung des Wurtzit (Abb.1a) und kubisch dichteste Kugelpackung der Zinkblende (Abb.1b). • =Zn, ● =S (Aus /73/).

3.1 Die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp)

Die hexagonale Grundstruktur, in der polytypen Nomenklatur (Abschnitt 5.2.2) als 2H bezeichnet, kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Abb. 1a) mit den Atomlagen

Zn in 000, 1/3 2/3 1/2
S in 00u, 1/3 2/3 1/2+u

Dies führt zu strukturellen Auslöschungen der Reflexe h-k=0(mod3) mit l≠2n (bei einer Zelle von $\underline{c}=2\underline{c}_o$).

Strukturverfeinerungen /18/ zeigten keine Abweichungen des variablen Parameters von u=3/8. Die Bestimmung der Gittermetrik an idealen Strukturen /19/ ergab Werte von

$$a = 3.8140(3)\text{Å},\ c = 6.2576(3)\text{Å}$$

3.2 Die kubisch dichteste Kugelpackung (fcc)

Die kubisch dichteste Kugelpackung bei ZnS (Abb. 1b) ist eine Überstruktur zur Diamantstruktur, bei der sich die Zn-Atome auf den Lagen des fcc-Grundgitters befinden, während die S-Atome alternierend die Achtelwürfel (tetraedrische Lücken) zentrieren. Damit ergibt sich die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ /20/ mit den festen Atomlagen

Zn in 000, 1/2 1/2 0, 0 1/2 1/2 und 1/2 0 1/2
S in 1/4 1/4 1/4, 3/4 1/4 3/4, 1/4 3/4 3/4 und 3/4 3/4 1/4

Bei Raumtemperatur wird eine Gitterkonstante von a=5.4145(9)Å/20/ angegeben, eigene Messungen mit Neutronen haben einen Wert von 5.4053(2)Å ergeben. Im Rahmen dieser Experimente (Abschnitt 7.3) wurde eine Verfeinerung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt.
Zur besseren Übersicht ist es sinnvoll, in der Fehlordnungs- und Polytypieproblematik auch für den kubischen Strukturfall eine hexagonale Gitteraufstellung zu wählen. Dabei wird eine kubische [111]-Richtung zur hexagonalen [001]-Achse. Die Transformation der Indizes (bezogen auf die kleine Elementarzelle) erfolgt mittels zweier Transformationsgleichungen:

$$\underline{a}_k = \underline{\underline{R}}\,\underline{a}_h$$
$$\underline{a}_{2H} = \underline{\underline{R}}^{-1}\underline{a}_k$$

mit

$$\underline{\underline{R}} = \begin{pmatrix} -4/3 & -2/3 & 1 \\ 2/3 & -2/3 & 1 \\ 2/3 & 4/3 & 1 \end{pmatrix} \qquad \underline{\underline{R}}^{-1} = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix}$$

Die Identitätsperiode, bezogen auf den Abstand $\underline{c}_o$ zwischen zwei Kugelpackungsschichten wird dabei zu $3\underline{c}_o$ (ABCA). In hexagonaler Aufstellung führt das zu folgenden Atomlagen:

Zn in 000, 2/3 1/3 1/3, 1/3 2/3 2/3
S in 001/4, 2/3 1/3 7/12, 1/3 2/3 11/12

Mit diesen Koordinaten ergeben sich strukturelle Auslöschungen, die auf den für folgende Diskussionen herangezogenen 10.l-Gitterstäben im Bereich zwischen $-1 < l < +1$ (bezogen auf die kleine Elementarzelle) nur die Reflexe 10.2/3 und $10.\overline{1/3}$ auftreten lassen, während restliche Reflexe aus strukturellen Gründen ausgelöscht sind. Daß die Reflexe 10.1/3 und $10.\overline{2/3}$ sehr häufig auftreten, liegt an einer Verzwillingung der Kristalle nach [001] (die Reflexe 10.1/3 und $10.\overline{2/3}$ bzw. 10.2/3 und $10.\overline{1/3}$ gehören jeweils zu einem Zwillingsindividuum).

Eine sinnvolle Normierung der l-Indizes bei verschiedenen Gitterkonstanten in Richtung $\underline{c}$ (abhängig von der jeweiligen Struktur) kann mittels des Abstandes zwischen zwei Netzebenen erfolgen. Diese Grundperiode $\underline{c}_o$ beträgt im Falle von ZnS $\underline{c}_o$=3.12Å. Bezogen auf diese gemeinsame Grundperiode ergeben dann die in einer "arteigenen" Elementarzelle beschriebenen ganzzahligen l-Indizes Rationalwerte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird immer diese hexagonale Aufstellung gewählt, für die Indizierung aber beide Möglichkeiten (strukturspezifische oder kleine Elementarzelle) parallel verwendet.

3.3 Darstellungen im reziproken Raum

Die reziproken Gittervektoren $\underline{a}^*$ und $\underline{b}^*$ stehen senkrecht auf $\underline{c}^*$. Da bei Fehlordnungs-, Polytypie- und Umwandlungsproblemen lediglich die $\underline{c}$-Gitterkonstante von Bedeutung ist, kann die $\underline{a}^*$-$\underline{b}^*$-Ebene außer Betracht bleiben. Die 10.l-, 01.l-, 11.l-, $\bar{1}$0.l-, 0$\bar{1}$l- und $\bar{1}\bar{1}$l- Gitterstäbe sind im hexagonalen Falle äquivalent. Für volle Information ist es deshalb ausreichend, einen der betreffenden Stäbe auszuwerten.

Es läßt sich überdies zeigen (s.Anhang A), daß aufgrund der Lagemöglichkeiten A,B,C der Schichten im Kugelpackungsprinzip Gitterstäbe mit $h-k \neq 0 \pmod{3n}$ Fehlordnungserscheinungen aufweisen.

4. Durchführung der Experimente

4.1 Pulvermessungen

4.1.1 Präparation und Temperaturkontrolle bei Temperversuchen

Synthetisches Zinksulfid-Pulver (Fa. Dr. H. Stamm, Berlin; ZnS.Ag, Fabr.Nr. 2545, Chemische Analysen s. Anhang C), im folgenden als ZnSE bezeichnet, und Pulver aus dem natürlichen Vorkommen Picos d'Europa (ZnSA) wurden in Quarzglas-Kapillaren eingeschweißt und im Umwandlungsbereich getempert. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein PtRh-Pt-Thermoelement, das sich direkt neben der Probenkapillare befand. Zur Regelung der Heizleistung diente ein Bitric-Einpunkt-Regler, bei dem die Schwankungen in der Temperaturkontrolle im Mittel bei $\pm$0.01mV lagen, was im betrachteten Temperaturintervall einer mittleren Abweichung von $\pm$1° entspricht.
Nach der Temperung wurden die Proben in Wasser abgeschreckt. Während die synthetischen Proben als gut zu untersuchendes Pulver vorlagen, waren viele der natürlichen Proben sehr stark verbacken. Eine Pulverisierung derart verbackener Proben ist wegen einer unter Druckeinfluß zu erwartenden Umwandlung hexagonal/kubisch nicht möglich (eigene Untersuchungen über den Druckeinfluß auf die Struktur von ZnS-Pulver und /12/). Deshalb konnten von den natürlichen Pulverproben nur solche zur Untersuchung herangezogen werden, bei denen noch Restmengen pulverisierter Substanz vorlag. Daraus erklären sich die wesentlich geringeren Meßpunkte bei ZnSA gegenüber ZnSE.

4.1.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der getemperten Substanzen erfolgte nach dem Guinier-Pulververfahren im Vorstrahlfall. In diesem Verfahren liegen sowohl die durchstrahlte Probe als auch der Film auf einem Fokussierungskreis (Row-

landkreis) für den monochromatischen Cu-Kα-Strahl. Eine strenge Monochromasie der Strahlung ist notwendig, um eventuell auftretende Fehlordnungsstreuung (Untergrundschwärzung) nachweisen zu können.
Mittels eines Korngrößensiebs konnte ohne Ausübung von Druck auf die Probe ein für die Untersuchung geeignetes Pulver separiert werden, das zwischen zwei streuungsarmen Cellulosefolien (Mylar) untersucht wurde.

4.1.3 Auswertung der Pulvermessungen

Die einzelnen Filme wurden mit einem automatisch registrierenden Mikrodensitometer der Fa. Joyce-Loebl "online" fotometriert. Für eine bessere Mittelung über den jeweiligen Pulverring wurde dabei eine hohe Blendenöffnung in Richtung senkrecht bei geringer Blendenöffnung in Richtung des sich ändernden Glanzwinkels gewählt.

Mittels bekannter Methoden wurde über die so erhaltenen eindimensionalen Profile integriert, wobei davon ausgegangen werden konnte, daß sich diese Profile in erster Näherung durch Gaußfunktionen anpassen lassen.

Von den verschiedenen Reflexen, die im kubischen bzw. hexagonalen Stabilitätsbereich auftreten, mußten für die Diskussion des Phasenübergangs solche ausgewählt werden, die in beiden Strukturen nicht koinzidieren, die sich gut separieren lassen und die keine zu hohe Intensität aufweisen, so daß gewährleistet war, daß ihre Schwärzungen nicht durch Solarisationseffekte verfälscht wurde (die Röntgenaufnahmen wurden mit jeweils 10 Stunden belichtet um eventuelle Veränderungen im Untergrund zu erkennen, was zu relativ stark belichteten Hauptreflexen führte).

Die Reflexe 101, 102 und 103 wurden als repräsentativ für die hexagonale, die Reflexe 200 und 400 für die kubische Struktur ausgewählt. Über den koinzidierenden Reflex 220 (identisch mit 110 hexagonal) wurden diese Reflexe geeicht,

um Schwankungen aufgrund ungleicher Probenvolumina auszuschalten.

4.2 Einkristallmessungen

Für die Einkristalluntersuchungen wurden zwei verschiedene Kristallarten herangezogen:
- Natürliche Kristalle vom Vorkommen Picos d'Europa (Santander-Blende; interne Bezeichnung: ZnSAC) sind gekennzeichnet durch ihre goldgelbe bis gelbbraune Farbe, die auf Fe-Einlagerungen zurückzuführen ist (Chem. Analyse s. Anhang C und /21/). Sie sind bei Raumtemperatur fehlordnungsfrei und zeigen rein kubische Struktur, die allerdings bei meist plättchen- oder tafelförmigem Habitus nach [001] verzwillingt sein kann.
- Synthetische Kristalle, gezüchtet nach den herkömmlichen Verfahren aus der Dampfphase ("ZnSBC") ohne gezielte Einlagerung von Fremdatomen /22/. Der Habitus dieser Kristalle ist nadelförmig parallel c mit ausgezeichneter Spaltbarkeit in dieser Richtung. Auch diese Kristalle besitzen ausschließlich kubische Struktur, zeigen aber in Abhängigkeit vom jeweiligen Kristallbereich mehr oder weniger stark ausgeprägte Fehlordnung und gelegentlich äußerst intensitätsschwache polytype Reflexe. Die Kristalle sind farblos und teilweise durchscheinend. Eine chemische Analyse konnte nicht durchgeführt werden, da nur sehr kleine Einkristalle verfügbar waren.

4.2.1 Strahlungsquellen und Monochromatoren

Als Strahlenquellen standen eine Drehanode (100mA, 45kV) und eine herkömmliche Röntgenröhre (20mA, 40kV) zur Verfügung. Durch die gegenüber herkömmlichen Röntgengeneratoren um den Faktor 5 höhere Leistung der Drehanode konnte die Belichtungszeit entsprechend kurz gehalten werden. Geringe Schwenkwinkel ($\pm 7.5°$ bzw. $\pm 15°$) um die Drehachse [001] waren ausreichend, um einen der interessierenden Gitterstäbe

10.1 oder 20.1 im Drehkristallverfahren intensitätsstark abzubilden. Dadurch konnten trotz abnehmender Stabilität (siehe unten) auch im Hochtemperaturbereich Aufnahmeserien gemacht werden.
Die für Untersuchungen diffuser Effekte notwendige strenge Monochromasie (vollständige Trennung von CuKα_1 und CuKα_2) wurde mittels eines Germaniummonochromators erzielt, der nach dem Johanssonprinzip hergestellt war und dessen Fokussierungsebene, bestimmt durch das System Röhre-Monochromator-Kristall, horizontal zu liegen kam.
Für eine exakte Bestimmung von Reflexprofilen bei Einkristallmessungen ist die notwendige Korrektur apparativ bedingter Reflexverbreiterungen mittels Entfaltung nicht ohne weiteres möglich, da die Kristallform selbst erheblichen Einfluß auf das resultierende Profil hat.

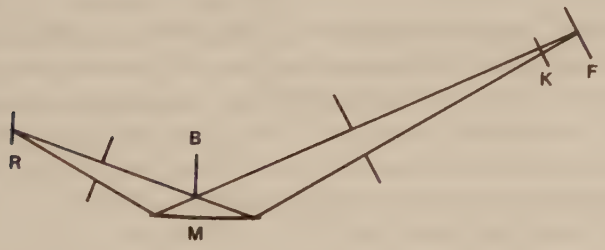


Abb. 2:
Fokussierungsbedingung im Röntgenfall parallel zur Fokussierungsebene bei gebogenem Monochromator und Fokussierung auf den Film. (R: Röhre, B: Mittelblende, M: Monochromator, K: Kristall, F: Film).

Profilverfälschungen können dadurch reduziert werden, daß die in der Aufnahmegeometrie vorgegebenen Möglichkeiten zur Fokussierung optimal genutzt werden. In erwähnter Systemanordnung wurde eine bestmögliche Abbildung in Richtung der Drehachse der Kristalle dadurch erreicht, daß nicht auf den Kristall, sondern auf den Film fokussiert wurde (Abb.2), auf

eine entsprechende Minimalisierung der dazu senkrechten Strahldivergenz wurde dabei kein Wert gelegt (hier wurde der Strahl lediglich durch die 2° -Aperturblende im Monochromatorblock begrenzt).

4.2.2 Präparation und experimentelle Durchführung

Die in-situ-Messungen erfolgten in einer für den Hochtemperaturbetrieb entsprechend umgebauten Heizkamera (Abb.3, /23/). Diese Kamera basiert auf dem Prinzip der hinläufig bekannten und hier nicht näher beschriebenen Weissenberg-Geometrie. Der Kristallraum ist aus Zwecken des Vakuums (Verhinderung der Oxidation des Graphitofens bei hohen Temperaturen sowie Reduzierung der Comptonstreuung) mit einem Zylinder aus gedrehtem Beryllium ummantelt (geringes Streuvermögen von Beryllium im Röntgenfall), der Kristall selbst wird innerhalb dieses Schildes in erwähntem Graphitofen geheizt, Temperaturregelung und -messung erfolgen dabei über RhPt-Pt-Thermoelemente, die sich im Abstand von 1-2 mm von der Probe befinden. Die für eine bestimmte Temperatur erforderliche Heizleistung kann über digitalisierte I-U-Einstellung hochgeregelt werden. Das Heizprinzip beruht auf dem einer gewöhnlichen Widerstandsheizung.

Um Reaktionen des Graphits auszuschließen, ist ein mittleres Vakuum von ca. 10^{-2} Pa erforderlich. Die sehr hohen Eigendampfdrücke von ZnS (1.3 Pa bei 1235K /24/) machen deshalb Vorsichtsmaßnahmen gegen Abdampfen des Kristalls notwendig. Der Versuch, den Abdampfprozeß durch Aufbringen mehrerer Siliziumschichten zu unterbinden, scheiterte an der Durchlässigkeit dieser Schichten, auch einfaches Überstülpen von Quarzglasküvetten und deren Festkitten in der Hochtemperaturzementmasse war nicht möglich, da der Schwefel dabei durch diesen Zement hindurchdiffundieren konnte.
So blieb als dritte Möglichkeit nur, den Kristall orientiert in eine Quarzglasküvette (Außendurchmesser 0.5 mm, Wandstärke 0.01 mm) einzubringen. Dies erwies sich als sehr mühsam, da aufgrund des Kameraaufbaues erstens die verwendeten

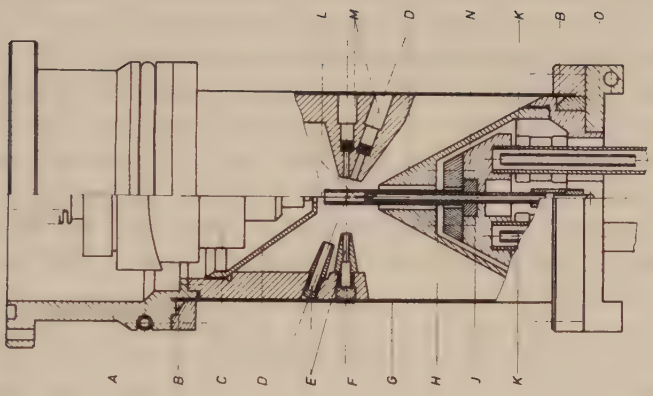


Abb. 3:
Kristallraum der Weissenberg-Heizkamera (D: Wärmeschild, E,M: Kollimatoren, G: Berylliumzylinder, L: Thermoelement, restliche Bezeichnungen: s./23/)

Kapillaren in ihren Durchmessern sehr eingeschränkt waren, zweitens eine nachträgliche Orientierung von Kapillare und Kristall nur bis zu einem Maximalwinkel von 5° auf dem Goniometerkopf möglich war.
Der in der Kapillare befindliche Kristall wurde zur Sicherung gegen Verkippung beim Schwenken in der Kamera mittels Glasfäden von hinten verklemmt, diese Fäden zusammen mit dem Kapillarenglas an einem feingebündelten Acetylenbrenner abgeschmolzen und in die Zementmasse eingekittet.

Die erwähnten Schwierigkeiten bei der Präparation machten teilweise ein langes Suchen nach geeigneten Kristallen erforderlich, denn die Auswahl mußte so getroffen werden, daß ein orientiertes Einbringen in die klein dimensionierte Kapillare möglich war. Aufgrund des stäbchenförmigen Wachstums in Richtung c bei synthetischem ZnS war das einiger-

maßen problemlos, zumal diese Kristalle noch parallel zu [001] spalteten. Die plättchenförmigen natürlichen Kristalle vom spanischen Vorkommen Picos d'Europa machten in dieser Hinsicht jedoch beträchtliche Schwierigkeiten.

Ein weiteres Problem, das im Experiment nicht zu umgehen war, war das Undichtwerden des Quarzglases bei hohen Temperaturen. Im Temperaturbereich zwischen etwa 1300K und 1400K war es möglich, den Kristall bis zu 20 Stunden zu untersuchen, bei höheren Temperaturen und bei Temperaturschocks jedoch wurde die Stabilitätszeit durch die Porosität der Kapillare drastisch erniedrigt, der Kristall dampfte über Haarrisse allmählich ab.

Die Sollwerttemperatur wurde beim Aufheizen in ca. 1-2 Minuten erreicht, die Meßzeiten bei den jeweiligen Temperaturen lagen zwischen 2 und 4 Stunden. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgte durch Ausschalten der Stromzufuhr und führte aufgrund des eingebauten Kühlkreislaufes und der stark konzentrierten Heizleistung rasch zum Erkalten der Probe, so daß die Hochtemperaturphase bei Raumtemperatur eingefroren werden konnte.

Die Konstanz der Belichtungszeit innerhalb einer Aufnahmeserie wurde durch Parallelmessung von Röntgenquanten mittels eines Monitorzählers erreicht. Gleichzeitig mit dem Film belichtete Eichkeile ermöglichten eine Umrechnung der Schwärzungswerte auf Intensitäten. Bei der Entwicklung der Filme wurde bei gleichbleibender Temperatur des Entwicklerbades auf exakte Entwicklungszeit Wert gelegt.

Da eine zeitliche Optimierung bei den Temperaufnahmen nicht erforderlich war, konnte in diesem Falle auf eine konventionelle Röntgenquelle zurückgegriffen werden.
Zur Temperaturbehandlung wurden die Kristalle vom natürlichen Vorkommen zusammen mit etwas ZnS-Pulver in Quarzglas eingeschmolzen und über 8 Stunden bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Um nicht zu übersehende Temperaturgradienten im relativ zum Probenglasvolumen sehr großen Ofenvolumen

auszuschalten, wurde letzteres mittels eines hitzebeständigen Tiegels, in dem sich die temperaturkontrollierenden Thermoelemente befanden, unterteilt. In diesen Tiegel konnten die Proben bei eingestellter Sollwert-Temperatur von außen direkt eingebracht werden. Die Proben wurden im Wasserbad abgeschreckt und anschließend mit routinemäßigen Schwenkaufnahmen nach 4.2.1 kristallographisch untersucht.

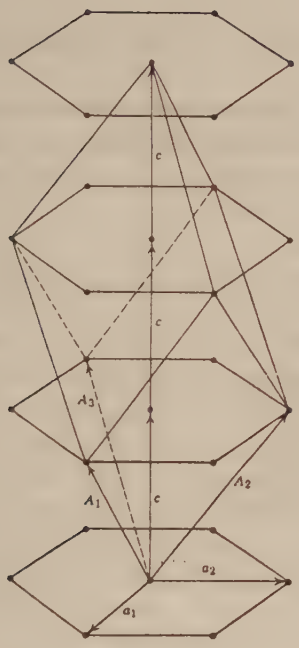
5. Polytypie der Kugelpackungen

5.1 Definition und allgemeine Übersicht

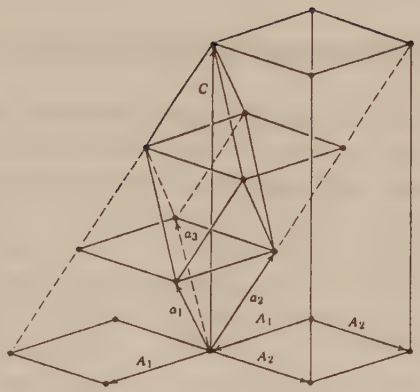
Definitionsgemäß versteht man unter "Polytypie der Kugelpackungen" die Möglichkeit einer Substanz, in verschiedenen Abfolgen gleicher Schichten zu kristallisieren /74/. Dabei bleiben die Gitterkonstanten (in hexagonaler Aufstellung) in Richtung a und b gleich, wohingegen in Richtung c (Richtung der Stapelabfolge) die Identitätsperiode ein mögliches Vielfaches der Grundgitterperiode c_o annimmt.
Die Lagemöglichkeiten der Atome in der a-b-Ebene aufgrund des Kugelpackungsprinzips sind gegeben durch die Koordinaten A: 0,0; B: 1/3,2/3; C: 2/3,1/3.

Mögliche Strukturen lassen sich mittels hexagonalem oder rhomboedrischem Grundgitter beschreiben (Abb. 4): im hexagonalen Falle folgt die nächste identische Schicht zur x-y-Ebene in einer Entfernung c entlang der z-Achse (primitives Gitter), während im rhomboedrischen Falle die nächste Lage in c/3 zu finden ist (Gitterpunkte 2/3,1/3,1/3) und die 2. Schicht in 2c/3 folgt (Gitterpunkte 1/3,2/3,2/3). Die 3. Schicht liegt über der 0. Schicht (nichtprimitive Elementarzelle).
Im Falle von ZnS ist unter einer "Schicht" eine Doppellage, bestehend aus Zn und S zu verstehen; dabei sind die S-Atome bezogen auf die Elementarzellenlänge in c um den Betrag 3/4n verschoben (zur Bedeutung von n siehe 5.2.2).

Mit hochauflösenden monochromatischen Röntgenverfahren ist es gelungen, bei ZnS eine Vielzahl polytyper Strukturen zu finden (bspw. Strock & Brophy/6/, Evans & McKnight/7/, Haussühl & Müller/8/, Daniels/9/, Steinberger et al./10/).
Die verwirrenden experimentellen Befunde im Rahmen des Polytypieproblems haben bis jetzt noch nicht zu einer



(a)



(b)

Abb. 4:
Hexagonales Grundgitter (a_1, a_2,c) bezogen auf rhomboedrische Achsen (A_1,A_2,A_3) (Abb.4a) und rhomboedrisches Grundgitter (a_1,a_2,a_3) bezogen auf hexagonale Achsen (A_1,A_2,C) (Abb.4b), aus /25/.

allgemeingültigen Deutung von Ursache und Mechanismus der Ausbildung solcher Strukturen geführt.

Sieht man von einigen Theorien ab, die keinen positiven Beitrag zu experimentellen Ergebnissen leisten (Peibst /26/, Schneer /27/), ja die überdies experimentellen Details widersprechen, so kann man von zwei grundlegend verschiedenen Theorien ausgehen, die in Anlehnung an das Experiment Interpretationen versuchen und die nachfolgend deshalb kurz skizziert werden: die von Jagodzinski aufgestellte Theorie auf der Basis der statistischen Thermodynamik /28/ und die Versetzungstheorie nach Frank/29/ in ihrer Erweiterung nach Mitchell/30/, Krishna & Verma/31/ sowie von Alexander et al./32/, letztere speziell im Hinblick auf Beobachtungen bei ZnS.

5.2 Nomenklatur in der Polytypie

Verschiedene Nomenklaturen sind der jeweiligen Problemstellung angepaßt. Sie sind in Tab.1 zusammengefaßt und mit jeweils einem erklärenden Beispiel belegt.

Tab. 1:
Vergleich der einzelnen Nomenklaturen zur Beschreibung polytyper Strukturen

ABC-Notation	Ramsdell	Hägg	Nabarro-Frank	Zhdanov	Jagodzinski
ABA	2H	+-	▽△	(11)	h
ABCA	3C	++++	▽▽▽	∞	k
ABCBA	4H	++--	▽▽△△	(22)	kh
ABCACBA	6H	+++---	▽▽▽△△△	(33)	kkhk'k'
ABCACBCABACABCBA	15R	$(++{+}{-}{-}{-})_3$	$(▽▽▽△△)_3$	$(32)_3$	khhk'h'

5.2.1 ABC-Notation

Die Stapelabfolge wird direkt aus der Notation sichtbar, dabei bezeichnen die Buchstaben die in 5.1 aufgeführten Koordinaten in der a-b-Ebene.
Zwar wird in dieser Notation die Struktur hinreichend beschrieben, doch gehen Gittertyp und Symmetrie verloren, weshalb diese Beschreibung mit zunehmender Reichweite der Polytypie unbrauchbar wird.

5.2.2 Beschreibung nach Ramsdell /33/

Die Symbolik beinhaltet die Zahl der Schichten pro Elementarzelle mit der Angabe des jeweiligen Gittertyps (H,R oder C)

nH, nR beschreibt also Strukturen mit n Lagen pro hexagonaler (bzw. pro rhomboedrischer) Elementarzelle.

Durch Subskripte a,b,c.... lassen sich strukturelle Differenzen in der Stapelabfolge bei gleichem Gittertyp und gleicher Größe der Elementarzelle unterscheiden.

5.2.3 Hägg's Notation /34/ und Nabarro-Frank-Operator /29/

Diese Nomenklatur beschreibt die Aufeinanderfolge von Netzebenen, nicht die Schichten selbst:

A - B , B - C , C - A beinhalten Translationen um 1/3 a + 2/3 b in der Basisebene und werden mit "+" bezeichnet,

B - A , C - B , A - C beinhalten Translation um 2/3 a + 1/3 b und werden mit "-" bezeichnet.

Bei einer hexagonalen Elementarzelle ist die Zahl von "+" und "-" gleich der Schichtzahl pro Elementarzelle, während im rhomboedrischen Fall die Zahl der Schichten pro Elementarzelle die 3-fache Zahl der "+" und "-"-Zeichen ist.
Bei unterschiedlicher Symbolik bezeichnet der Nabarro-Frank-Operator ebenfalls die Stapelabfolge: ∇ = +, $\triangle$ = -; er ist für die bildliche Darstellung von Versetzungsproblemen von Vorteil.

5.2.4 Zhdanov-Symbolik /35/

Hierbei handelt es sich um eine der ersten Symboliken für die Beschreibung der Polytypen, bestehend aus einer Zahlenabfolge, die alternierend die Aufeinanderfolge von +Zeichen und von -Zeichen beschreibt. Rhomboedrische Symmetrie wird durch eingeklammerte Symbolik mit tiefgestellter "3" gekennzeichnet. Die Zhdanov-Symbolik erweist sich als vorteilhaft für die strukturelle Beschreibung langperiodischer Polytypen.

5.2.5 Notation nach Jagodzinski /3/

Für die Behandlung von Fehlordnungsproblemen ist es wichtig, die Nachbarschichten in die Überlegungen einzubeziehen ("Reichweite s"); so werden in dieser Symbolik die vorangehende und die nachfolgende Schicht mitbetrachtet: man unterscheidet dann zwischen

kubischer Abfolge (Symbol k bzw. k'):

ABC, BCA, CAB	"k"
CBA, ACB, BAC	"k'"

und hexagonaler Abfolge (Symbol h bzw. h'):

ABA, BCB, CAC	"h"
BAB, CBC, ACA	"h'"

Die Identitätsperiode ist nicht gleich der Buchstabenperiode, die Zahl der Wiederholung zur Komplettierung der hexagonalen Elementarzelle wird durch tiefgestellte Indizes angegeben.

5.3 Theorien zur Polytypie

Die meisten Arbeiten und modellmäßigen Vorstellungen über Polytypie wurden anhand von Beobachtungen bei SiC aufgestellt. Aus diesem Grund basiert vorliegendes Kapitel hauptsächlich auf Ergebnissen an dieser Substanz, auf spezielle Arbeiten bezüglich ZnS wird hingewiesen.

Nachdem Baumhauer bereits 1912 /36/ eine Verbindung zwischen Farbe (d.h. Verunreinigungen) von Kristallen und der Erscheinung von Polytypie herzustellen versuchte, kam es bei nachfolgend durchgeführten Experimenten zu teilweise sehr widersprüchlichen Ergebnissen, die das Bild eher verwirrten als eine Klarstellung über die Ursachen der Polytypie zu bringen (Thibauld/37/, Lundqvist /38/, Hayashi/39/, Knippenberg /40/).
Die Bedeutung der Temperatur für die Entstehung polytyper Strukturen wurde von Jagodzinski /28,41/ und Müller /11/ aufgrund von Beobachtungen an SiC respektive ZnS diskutiert.

5.3.1 Die Theorie der Schraubenversetzung nach Frank, Mitchell, Verma & Krishna und Alexander et al.

Gemäß der Theorie von Frank /29/ kommt es beim Wachstum der SiC-Kristalle anfänglich zu plättchenförmiger Kristallisation bei hohen Übersättigungsgraden (ideales Kristallwachstum). Innere Verzerrungen (bedingt beispielsweise durch uneinheitliche Verteilung von Verunreinigungen im Substrat, durch Druckeinfluß oder durch thermische Gradienten) können im weiteren Verlauf zu einem Abgleiten von Kristallbereichen führen und dabei spiralförmiges Wachstum um die Verzerrungsstelle initiieren. Die Stufenhöhe der Versetzung wird dabei von einer Basisstruktur bestimmt. Eine solche Basisfunktion schreibt Frank der im SiC häufig auftretenden 6H-Struktur (33) zu. Eine Sprunghöhe von 6n Lagen führt dabei zu 6H-Polytypen, während 6n+p Lagen - gekennzeichnet durch Stapelfehler am Ende einer Sequenz - polytype Strukturen ergeben, die in ihrer Symbolik eine Abfolge n(33) haben.

Basisstrukturen entstehen gemäß dieser Theorie durch normale Keimbildung und Kristallwachstum.

Die Tatsache aber, daß auch andere Serien existierten, führte Mitchell/30/ zur Erweiterung der Basisphasen auf die zusätzlichen Stukturen 4H und 15R.
Die Abwesenheit von Strukturen, die nach der Frank'schen Vorstellung nicht deutbar ist, wird als Folge von Instabilitäten aufgrund von Hohlräumen erklärt. Polytype, die im Rahmen dieser Serien nicht gedeutet werden können (10H, 75R und dergl.), werden der Kooperation von Versetzungen zugeschrieben.

Krishna & Verma /31/ modifizierten die aufgezeigte Theorie derart, daß sie betonten, daß die Basisphasen im Augenblick der Entstehung einer Schraubenversetzung keinesfalls komplett abgeschlossene Elementarzellen besitzen müssen. Damit konnten weitere polytype Strukturen rein theoretisch hergeleitet werden, die auch im Experiment gefunden wurden.

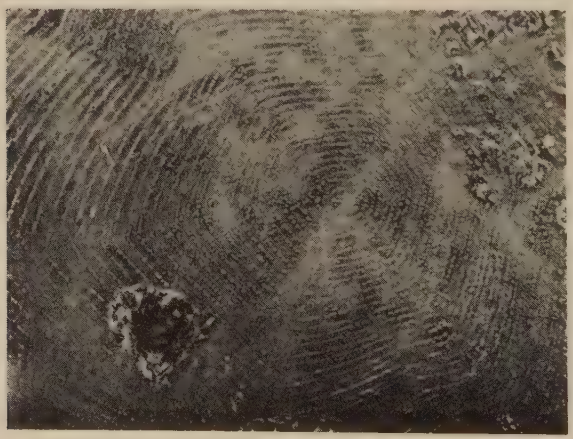


Abb. 5:
Phasenkontrastaufnahme einer ZnS-(00.1)-Fläche mit Wachstumsspiralen (aus /52/).

Experimentelle Bestätigung erhielt skizzierte Theorie durch elektronenmikroskopische Aufnahmen im Phasenkontrastverfahren, bei denen auf den (00.1)-Flächen polytyper Kristalle Wachstumsspiralen gefunden wurden (Abb.5). Mittels Tolansky-Interferometrie bestimmte Stufenhöhen einzelner Spiralen konnten in manchen Fällen direkt korreliert werden mit röntgenographisch gefundenen Überstrukturen (allgemein:/42/, SiC: /43-51/, ZnS: /52,53/). Allerdings muß auch betont werden, daß polytype Strukturen gefunden wurden, die solche Wachstumsspiralen nicht aufweisen oder die eine angeführte Korrelation zwischen Stufenhöhe und röntgenographisch ermittelten Überstrukturen nicht zeigen.

In Anlehnung an die erweiterten Frank'schen Vorstellungen zur Polytypie versuchten Alexander et al./32/ den speziellen Befunden bei aus der Dampfphase gezüchteten ZnS-Kristallen gerecht zu werden. Sie kommen zu dabei folgendem Bild für die Entstehung polytyper Strukturen:
Stapelfehler werden während des Abkühlvorganges erzeugt (nicht während des nach der Frank'schen Theorie geforderten Wachstumsprozesses) und können durch Shockley'sche Teilversetzungen gebunden werden. Negative Konfigurationsenergie des Stapelfehlers, sowie seine negative freie Energie bis auf Temperaturen weit unter den Umwandlungspunkt von 1293 K führen solange zu seiner weiteren Ausdehnung, wie die freie Energie pro Einheitsfläche des Fehlers größer ist als die Minimalenergie pro Einheitslänge um eine Shockley'sche Teilversetzung gleiten zu lassen.
Ist der Kristall um eine Schraubenversetzung mit dem Burgersvektor $\underline{b}=2n\underline{c}_o$ gewachsen, bildet sich topologisch gesehen eine Spirale mit Zwischenschichten ("interleaved spiral"), durch die jede 2n-te Schicht Teil der gleichen Spiraloberfläche wird und ein Stapelfehler, der in einer bestimmten Schicht erzeugt wurde, expandiert auf der entsprechenden Oberfläche zur 2n-, 4n-, 6n-ten... Nachbarschicht, was einen periodischen Gleitprozeß zur Folge hat.
Ein Burgersvektor $/\underline{b}/=2\underline{c}_o$ erzeugt dabei, ausgehend von einer hexagonalen Grundstruktur, eine 3C-Struktur, da jetzt ein Stapelfehler nach jeder 2. Schicht auftritt, wohingegen

/$\underline{b}$/$>2n\underline{c}_o$ (n>1) eine polytype Struktur ergibt.
Verschiedene Kristallbereiche können nun verschiedene Anordnungen von Stapelfehlern besitzen, was zur Erzeugung verschiedener Strukturen führt, die sich beim Aufeinandertreffen wegen Inkompatibilität (Verletzung des Kugelpackungsprinzips) gegenseitig blockieren können. Auch Kristalldefekte können in dieser Hinsicht bezüglich einer weiteren Ausdehnung hinderlich sein.

Als Beweise für ihre Theorien führen genannte Autoren an, daß bei den beobachteten nadelförmigen Kristallen mittels Röntgentopographie strukturell verschiedene versetzungsfreie Einzelbereiche in Richtung $\underline{c}$ festgestellt werden konnten, die nur Fehler an ihren Grenzen aufwiesen und die aus jeweils einer einzigen Schraubenversetzung aufgebaut sind. Stapelfehler lassen sich durch Erhitzen und leichten Druck einfach erzeugen, können also auch bei Abkühlen des Kristalles einfach induziert werden. Die geforderten periodischen Gleitprozesse auf den Basalebenen einer Struktur aufgrund der Expansion durch Abknickung ("kinking") der Kristallteile sind makroskopisch leicht beobachtbar (Abb.6).

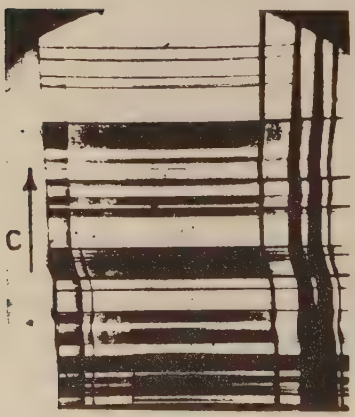


Abb. 6:
Synthetischer ZnS-Kristall mit unterschiedlichen strukturellen Abfolgen in Richtung c unter gekreuzten Polarisatoren (aus /63/).

5.3.2 Thermodynamische Theorie nach Jagodzinski /28,41,16/

Einige im Experiment festgestellte Sachverhalte, wie die Verbindung von Fehlordnung und Polytypie (beim Auftreten von Schraubenversetzungen sollte eine fehlordnungsfreie Struktur erzeugt werden), die von Müller /11/ festgestellte Ausbildung diffuser polytyper Reflexe im Umwandlungsbereich von ZnS, energetische Überlegungen (Schichtverschiebungen benötigen eine wesentlich geringere Energie als Schraubenversetzungen und sollten so zuerst wirksam werden), sowie die Tatsache, daß Polytype nur in bestimmten Temperaturbereichen auftreten, und daß somit ihre Existenz stets in Verbindung mit thermodynamischen Stabilitätsgrenzen zu sehen ist, veranlaßten Jagodzinski für die Ausbildung solcher Strukturen ein Modell auf der Basis der Thermodynamik aufzustellen.

Grundlegend für diese Diskussionen ist die Betrachtung der Gibb'schen freien Enthalpie G, die die Stabilität einer bestimmten Struktur in einem betreffenden Temperatur-Druck-Bereich beschreibt: $G = E - TS + pV$.

Im Umwandlungsbereich zwischen den beiden Grundstrukturen kubisch und hexagonal, in dem auch die Ausbildung polytyper Strukturen beobachtet wird, ist die innere Energie E beider Modifikationen aufgrund gleicher Koordination von 1. und 2. Nachbarn vergleichbar. Für die Minimalisierung der freien Enthalpie wird bei den vorliegenden hohen Temperaturen der Entropieterm (TS) von großer Bedeutung. Nur vollkommene Fehlordnung würde dabei zu maximaler Entropie und damit zur Stabilisierung einer Struktur führen, was jedoch im Experiment nicht beobachtet wird. Dies veranlaßte Jagodzinski in Verbindung mit dem Auftreten polytyper Strukturen zur Folgerung, daß eine Aufspaltung der Entropie in zwei Terme zu betrachten ist: dabei nimmt der Schwingungsanteil S_s mit zunehmender Ordnung zu (ein Fehler in der Stapelabfolge bedingt niedrigfrequente Terme im Schwingungsspektrum und damit eine kleinere Zahl von Frequenzen im Energieintervall), während der Konfigurationsanteil S_k mit zunehmender Ordnung abnimmt.

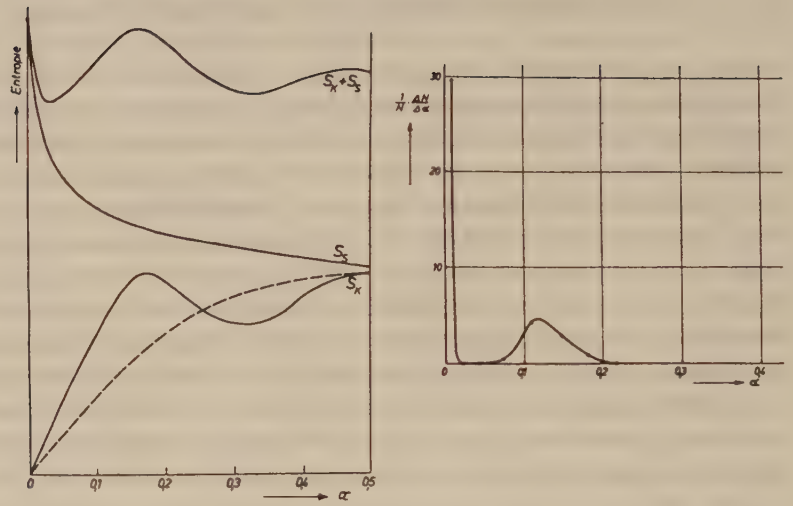


Abb. 7:
Abschätzung der Gesamtentropie als Funktion des Fehlordnungsgrades (Abb.7a) und experimentell beobachtete Häufigkeitsverteilung in SiC-Kristallen (Abb.7b) (aus /28/).

Überlegungen nach der statistischen Thermodynamik führen dabei auf zwei Funktionen für die beiden Anteile in Abhängigkeit vom jeweiligen Fehlordnungsgrad der Struktur (Abb. 7a). Die Gesamtentropie $S(\alpha)$ ergibt sich durch additive Überlagerung beider Einzelanteile (α = Fehlordnungsgrad, d.h. im kubischen Existenzbereich die Anzahl hexagonaler Schichten relativ zur Gesamtzahl der Schichten). Diese resultierende Funktion $S(\alpha) = S_k(\alpha) + S_s(\alpha)$ zeigt zwei Maxima, die thermodynamisch als metastabile Gleichgewichte interpretiert werden können.
Derartiges funktionales Verhalten konnte bei der Analyse von SiC-Kristallen direkt nachgewiesen werden (Abb.7b), dabei repräsentiert das Hauptmaximum bei $\alpha = 0.0$ die geordnete, das zweite Maximum bei $\alpha = 0.12$ die teilweise fehlgeordnete Struktur (Polytyp nach Jagodzinski).

Für die langreichweitigen Polytypen, bei denen die Unterschiede in den potentiellen Energien verschwindend gering werden, wird in diesem Bild die Schwingungsentropie von Bedeutung: ihr Beitrag wird mit zunehmender Periode kleiner, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Fehlordnung größer, so daß langreichweitige Polytypen durch das gleichzeitige Vorhandensein von Fehlordnung gekennzeichnet sind.
In diesem Sinne interpretiert wurde auch das Ergebnis aus Untersuchungen von Müller /11/, daß trotz steigender Temperatur der Fehlordnungsgrad von Wurtzit nahezu konstant bleibt, während er bei alleiniger Diskussion über die Konfigurationsentropie selbstverständlich ansteigen müßte.

5.3.3 Mechanismus zur Ausbildung polytyper Strukturen

Die Entstehung polytyper Strukturen läßt sich rein formal in Modellen beschreiben, wobei die bereits erwähnten Shockleyschen Teilversetzungen ("Drehversetzungen" nach Jagodzinski) Umorientierungen einzelner Schichten A,B,C bewirken (Jagodzinski/16/, Mardix et al./63/). Eine Überstruktur der Baufehler kann dabei dem Gesamtkristall aufgeprägt werden.
Nach Jagodzinski versucht das System im kubischen Stabilitätsbereich hexagonale Stapelabfolgen (h) durch kubische (k), im hexagonalen Stabilitätsbereich kubische Stapelabfolgen durch hexagonale zu ersetzen. Dies kann im ersteren Fall über einfache Drehversetzungen unter Aufreißen von 12 Bindungen (bspw. ABAB → ABCB), im zweiten Fall über doppelte Drehversetzungen unter Aufreißen von 18 Bindungen erfolgen (bspw. ABCA → BACA) (Abb.8).
Die Ursache solcher Umwandlungen ist wiederum in der Schwingungsentropie des Systems zu suchen. Zieht man noch kooperatives Verhalten der Einzelversetzungen in Betracht, lassen sich in dieser Theorie viele auftretende Strukturen folgerichtig erklären. Mardix et al. betrachten als Mechanismus für die Entstehung eine einsetzende Umorientierung bestimmter Schichten, die sich dann über Gleitprozesse auf den gesamten Kristall ausdehnt.

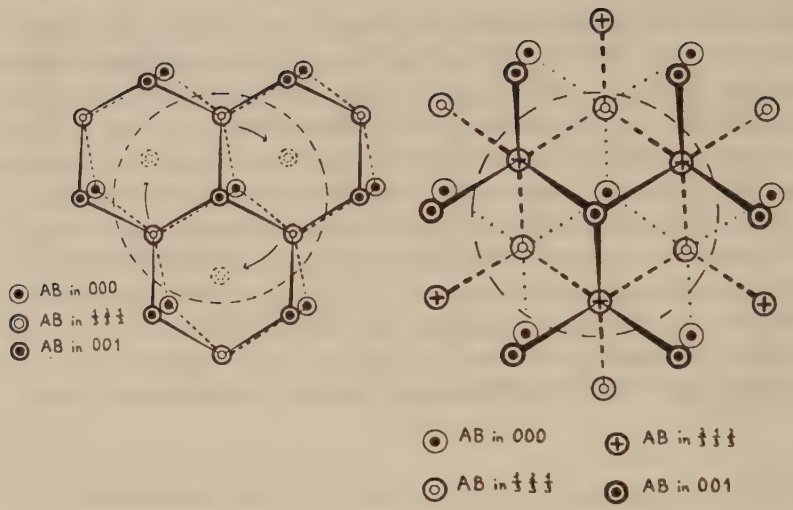
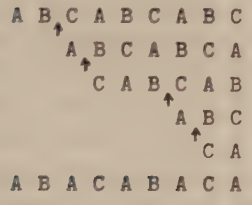


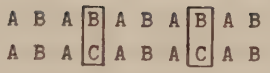
Abb. 8:
Schichtverschiebungsmechanismus (Projektion ungefähr auf (00.1) einer einfachen Drehversetzung bei hexagonaler Anordnung (a) und einer doppelten Drehversetzung bei kubischer Anordnung (b) (aus /16/).

Diese formale Betrachtungsweise wurde von erwähnten Autoren jeweils unter der Voraussetzung durchgeführt, daß im kubischen Stabilitätsbereich hexagonale Schichtabfolgen der Hochtemperaturstruktur aus energetischen Gründen durch kubische Abfolgen ersetzt werden.
Die vorliegenden Untersuchungen am System Zinkblende-Wurtzit haben jedoch gezeigt, daß eine Ausbildung polytyper Strukturen auch ausgehend von der kubischen Grundstruktur (im hexagonalen Stabilitätsbereich) zu erfolgen scheint (hexagonale Keime konnten nicht immer nachgewiesen werden, während eine Koexistenz von kubischer Struktur mit polytypen Reflexen gefunden wurde).

a) Ausbildung einer 4H-Struktur:

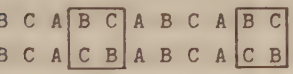


periodischer Gleitprozeß

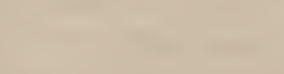


einfache Drehversetzung

b) Ausbildung einer 6H-Struktur:

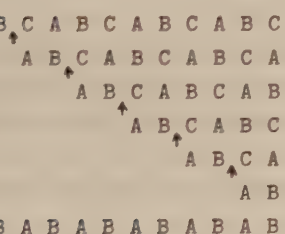


doppelte Drehversetzung



einfache Drehversetzung

c) Umwandlung kubisch-hexagonal:



periodischer Gleitprozeß

Abb. 9:
Möglichkeiten der Entstehung polytyper Strukturen aus den beiden Grundstrukturen kubisch (links) und hexagonal (rechts) (a,b), sowie für den Phasenübergang kubisch-hexagonal (c).

Aus diesen Gründen soll hier kurz anhand einiger bei diesen Untersuchungen gefundenen Strukturen skizziert werden, wie eine solche Umwandlung rein formal ablaufen kann. Der Phasenübergang kubisch-hexagonal ist als Spezialfall in dieser Hinsicht zu sehen.

a) 4H-Struktur:
Ausgehend von einer hexagonalen Grundstruktur ABA... läßt sich eine solche Struktur (Abb.9a) leicht durch regelmäßig wiederkehrende einfache Drehversetzungen erzeugen. Im Falle der kubischen Grundstruktur ist eine solche Ausbildung jedoch wesentlich schwieriger und es bedarf einer periodischen Wiederholung zweier gekoppelter Abgleitvorgänge im Kristall. Dies könnte auch der Grund sein, warum die 4H-Struktur nur sehr selten in den vorliegenden Untersuchungen gefunden wurde: die im Falle der synthetischen Kristalle beobachteten Strukturen sollten dabei als Resultate der Züchtung im hexagonalen Stabilitätsbereich und anschließender Umorientierung h → k bei Abkühlung zu sehen sein.

b) 6H-Struktur:
Ausgehend von der kubischen Phase läßt sich die 6H-Struktur über doppelte Drehversetzungen herleiten, während ausgehend von einer hexagonalen Phase die energetisch günstigeren einfachen Drehversetzungen zur Umorientierung der Schichten im Sinne einer neuen 6H-Schichtabfolge wirksam werden können (Abb.9b).
Die Untersuchungen von Steinberger et al./10/ an synthetischen hexagonalen Kristallen zeigen, daß die 4- und die 6-Schicht-Abfolge auch im Experiment am häufigsten gefunden wurde.

c) 2H-Struktur:
Die einfachste Deutung eines Übergangs kubisch-hexagonal ergibt sich, wenn man in diesem Falle kooperatives Verhalten ganzer Kristallbereiche annimmt, wobei sich periodische Gleitprozesse (Abb.9c) ausdehnen.

Geht man davon aus, daß polytype Strukturen über die

aufgezeigten Versetzungsmechanismen gebildet werden, dann sollten strukturelle Übergänge, ausgehend von der hexagonalen Phase sichtlich energetisch begünstigt sein, während beim Übergang aus der kubischen Phase periodische Gleitprozesse anzunehmen sind. Diese Tatsache dürfte ein Grund dafür sein, daß solche Übergänge kubische Struktur - Polytypie kaum gefunden werden. Lediglich die Möglichkeit einer Umorientierung über doppelte Drehversetzungen im Falle der 6-Schichtstrukturen macht einen Übergang aus der kubischen Phase in einem energetisch eng umgrenzten Bereich denkbar. Ein Gleitprozeß,der die kubische Struktur in einen 4H-Polytypen überführen sollte ist jedoch nicht zu erwarten, da die energetischen Verhältnisse in diesem Falle gleich eine Umwandlung 3C-2H begünstigen dürften.

5.4 Experimentelle Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit war ursprünglich zwar nicht auf polytype Strukturen ausgerichtet, jedoch haben die Ergebnisse in Hinsicht auf langreichweitige Wechselwirkungen einige interessante Details zutage gebracht, die im folgenden diskutiert werden sollen und für die Erklärungen im Rahmen der skizzierten Theorien versucht werden.

5.4.1 In-situ-Messungen im Umwandlungsbereich

Polytype Strukturen wurden bei den Einkristalluntersuchungen in-situ unter zwei Aspekten beobachtet:

1) Bereits bei Raumtemperatur vorgeprägte Strukturen bleiben in einem umgrenzten Temperaturbereich auch bei höheren Temperaturen existent: so konnten die Reflexe einer nicht näher analysierten 10H-Polytypie (BC5) bis zu 1398K beobachtet werden (Abb.10), bei einem weiteren synthetischen Kristall (BC10) wurde ein 4H-Polytyp gefunden. Diese Struktur ist, bei abnehmender Reflexintensität, zumindest bis 1273K sicher nachweisbar (s.a Abbn. 25a-f).

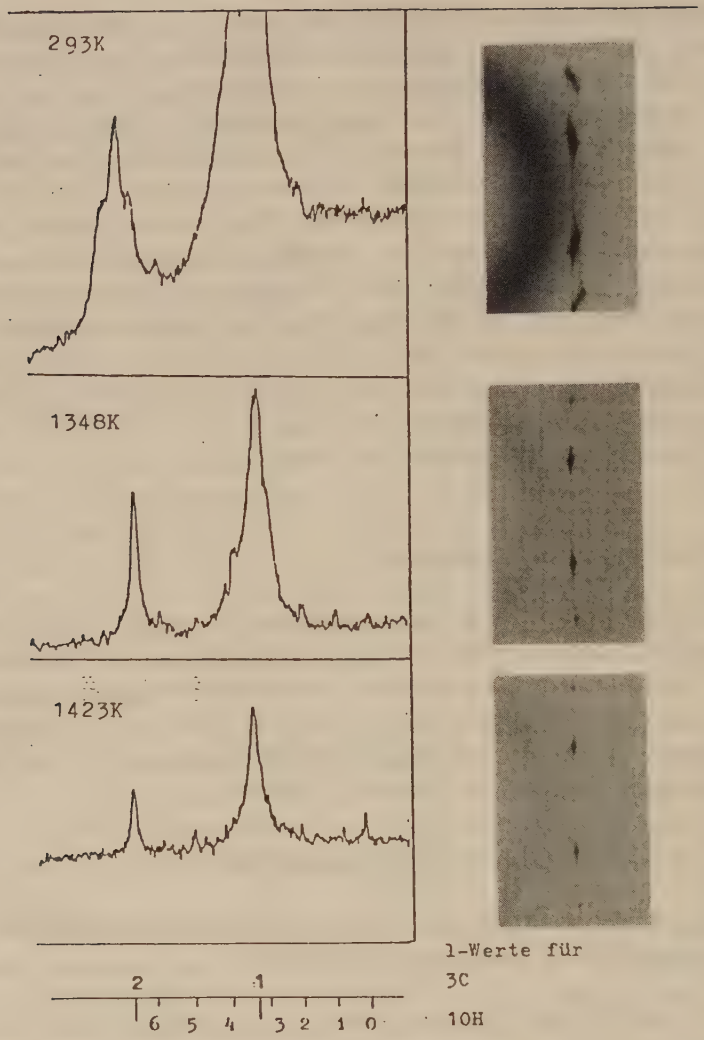


Abb. 10:
ZnSBC5 - Kubische Grundstruktur und 10H-Polytypie. Ausgewählte Fotometerkurven (links) und entsprechende Filmaufnahmen (rechts) des 10.1-Gitterstabes (CuKα, 100mA, 45kV). Kristall bei Raumtemperatur stark verzwillingt; diffuser Ring um Primärstrahl aus Quarzglasstreuung (Vergrößerung: Fotometerkurve 1:3, Film 1:1.5).

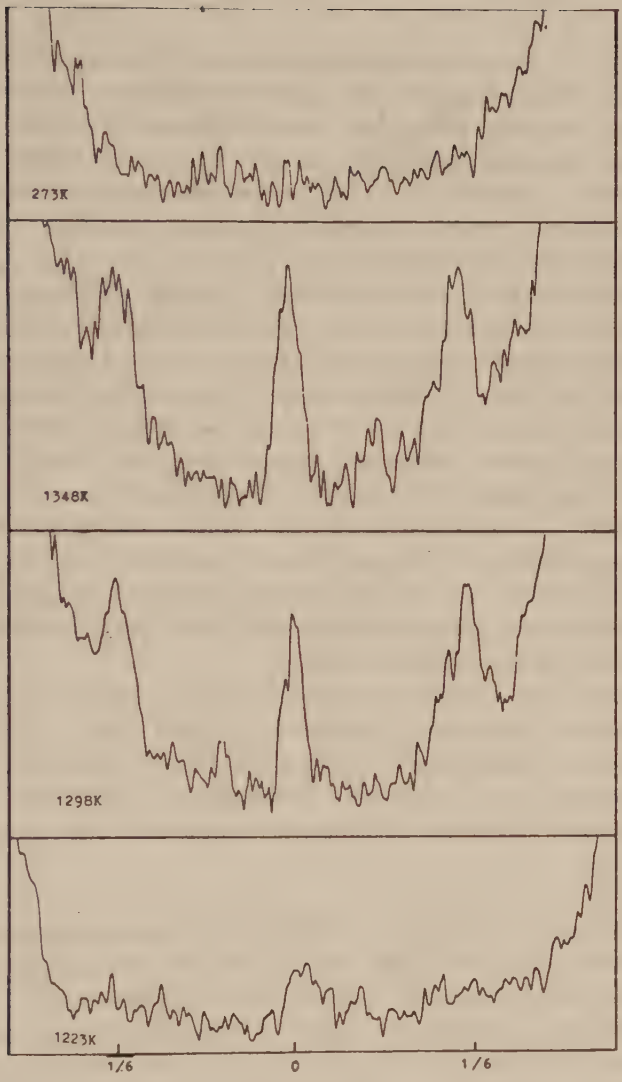


Abb. 11:

ZnSBC7 - Densitometerkurven des 20.1-Gitterstabes ausgewählter Schwenkaufnahmen (Vergrößerung 1:10). Kubische Intensitätsmaxima $l=\overline{1/3}$ und $l=1/3$ sind nur in den Reflexflanken angeschnitten. Braggreflexe nur in den Positionen $\overline{1/3}$, $\overline{1/6}$, 0, 1/6, 1/3, restliche Schwankungen bedingt durch hohe Auflösung des Densitometers bei geringer Dichte des Referenzkeiles.

2) Eine Neubildung polytyper Strukturen konnte sowohl bei direktem Aufheizen in den hexagonalen Stabilitätsbereich als auch bei spontanen Abkühlvorgängen gefunden werden.
Bei direktem Aufheizen eines Kristalles (BC7) auf 1373K treten zusätzlich zur dominierenden 3C-Grundstruktur sehr scharfe, intensitätsmäßig jedoch schwache Reflexe einer 6-Schicht-Abfolge auf ($I_{20.1/3} : I_{20.0} : I_{20.1/6} \approx 35:1:1$). Da für eine 6H-Stapelabfolge ABCACBA Reflexe $h-k \neq 0 (mod 3)$, $l=0$ ausgelöscht sind, ist beobachteter Polytyp einer anderen 6-Schicht-Abfolge (bspw. ABABACA) oder einer 2H-Struktur mit Fehlereinbau zuzuschreiben. Sukzessives Abkühlen bis auf 1173K zeigte Stabilität dieser polytypen Reflexe, die bei anschließend erneutem Hochheizen auf 1413K nur noch zu erahnen sind (Abb.11). Die abnehmende Intensität ist dabei nicht einer überschrittenen Stabilitätsgrenze für die polytype Struktur zuzuschreiben, sondern auf die allgemeine Zerstörung des Kristalls als Folge des längeren Temperatureinflusses zurückzuführen (gleichzeitige Abnahme der kubischen Integralintensität).
Ein weiterer synthetischer Kristall (BC8) mit extrem hohem Fehlordnungsgrad, ebenfalls direkt auf 1373K aufgeheizt, zeigte demgegenüber keine Ausbildung polytyper Strukturen, sondern nur teilweise Umwandlung kubischer in hexagonale Kristallbereiche (Koexistenz kubischer und hexagonaler Reflexe).

Sukzessives Abkühlen (BC9) im Temperaturbereich zwischen 1473K und 673K zeigt Stabilität der nach direktem Hochheizen ausgebildeten rein hexagonalen Grundstruktur. Anschließend rasches Abkühlen von 673K auf Raumtemperatur bedingt extrem scharfe, jedoch relativ zu dieser Grundstruktur intensitätsmäßig wesentlich schwächere Braggreflexe einer 4fachen Überstruktur (Abb. 12).

In einem weiteren Falle (natürlicher Kristall ZnSAC5) läßt sich die Ausbildung polytyper Strukturen sowohl nach Hochheizen als auch bei sprunghaftem Abkühlen beobachten: der bei Raumtemperatur vollkommen geordnete, unverzwillingte Einkristall wandelt sich bei Aufheizen auf 1353K in einen

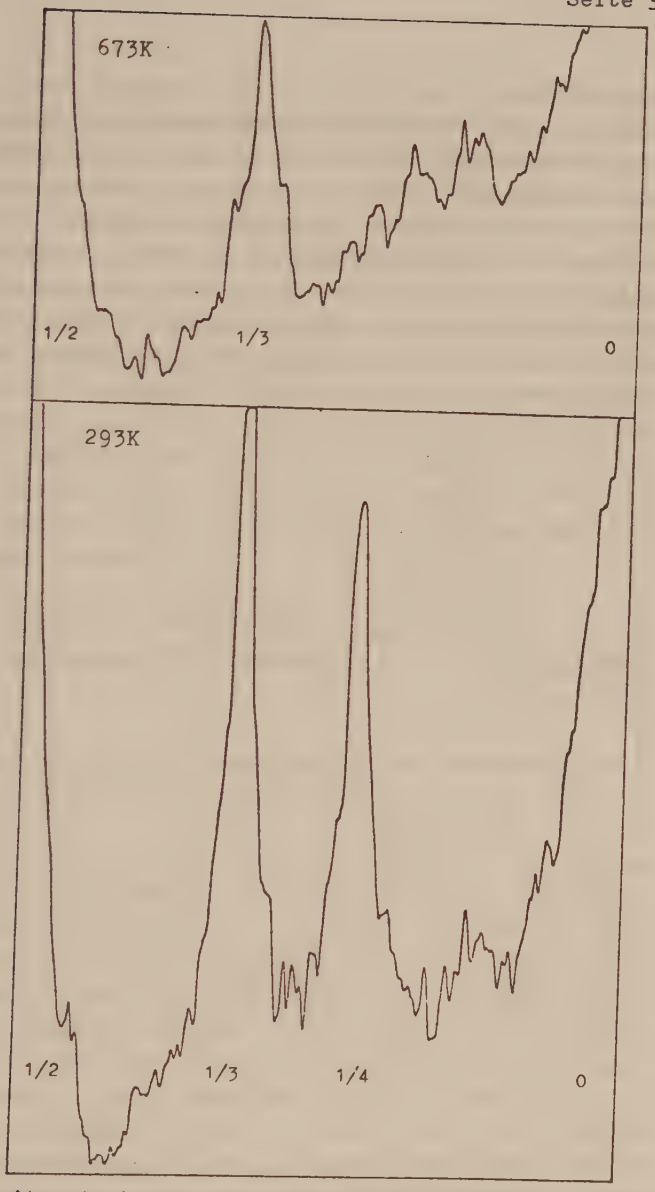


Abb. 12:
ZnSBC9 - Densitometerkurven entlang eines Gitterstabes 10.1 zweier Schwenkaufnahmen ($I_{10.0}:I_{10.1/3} \approx 60:1$ bei 673K $I_{10.0}:I_{10.1/4} \approx 15:1$ bei 293K). Hexagonale Reflexe in l=0 und l=1/2 nur in Flanken angeschnitten. Vergrößerung: 1:12. Braggreflexe sind gekennzeichnet; restliche Schwankungen sind bedingt durch hohe Auflösung des Mikrodensitometers und geringe Dichte des Referenzkeils.

fehlgeordneten hexagonalen Kristall um, bei dem die restlichen, zur einjustierten kubischen Achse [111] äquivalenten dreizähligen Achsen zu neuen hexagonalen c-Achsen werden (s.a. Abb.28), kubische Restbereiche bleiben, wenn auch nur äußerst untergeordnet, weiterhin bestehen. Im Verlauf schrittweiser Abkühlung werden ab 1333K auf den schrägliegenden diffusen Streaks der Schwenkaufnahmen extrem schwache Reflexe einer 4-Schichtabfolge sichtbar. Sie erreichen bei weiterem Abkühlen Intensitäten, die mit denen der vorher existierenden hexagonalen Hauptreflexe vergleichbar werden.

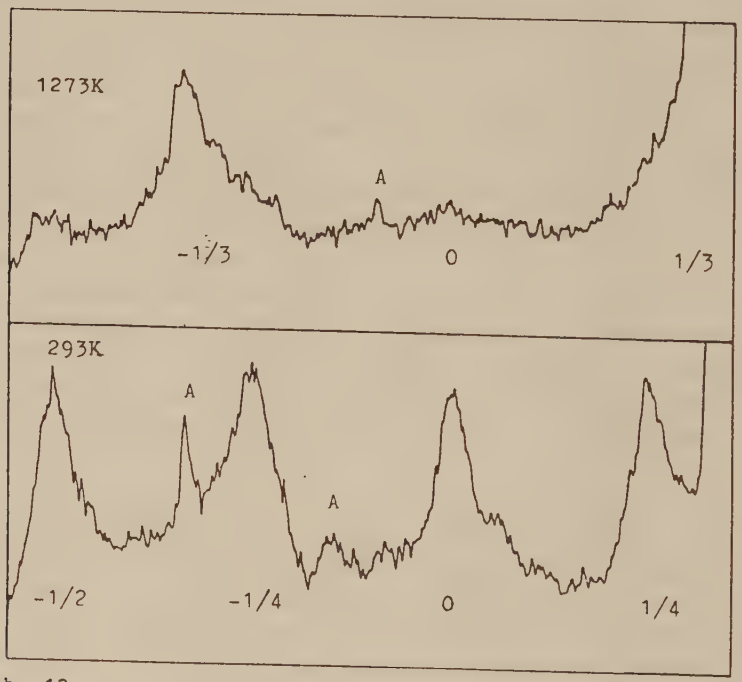


Abb. 13:

ZnSAC5 - Densitometerkurven des 10.1-Gitterstabes zweier Schwenkaufnahmen mit Übergang 4H-3C bei Aufheizen von 293 K auf 1273 K (Vergrößerung 1:7) (A: Reflexe, die bedingt sind durch schrägliegende Streaksysteme).

Abschrecken des Kristalls von 1273K auf Raumtemperatur bedingt zusätzlich auf den Schichtlinien 2. Art das Auftreten von Reflexen einer weiteren 4-Schichtstruktur, verbunden mit eindimensionaler Fehlordnung. Da bei dieser Neubildung vorher zu beobachtende hexagonale Pulverlinien (deuten auf einen im Temperaturbereich zwischen 1353K und 1273K ablaufenden Kristallzerfall hin) verschwinden, ist die Ausbildung dieser zusätzlichen polytypen Struktur einer Umwandlung 2H-4H in den Kristalliten zuzuschreiben.
Bei erneutem Hochheizen auf 1273K wird dieser 4H-Polytyp durch eine kubische Stapelabfolge ersetzt, wobei präexistente 4H- und nachfolgende 3C-Reflexe identische Form und Intensität zeigen (Abb. 13). Es ist dabei nicht auszuschließen, daß die oben erwähnten kubischen Restgebiete als Keime fungieren können.

In etlichen weiteren Beobachtungsreihen konnten bei den durchgeführten in-situ-Experimenten keine Polytypien gefunden werden.

5.4.2 Temperversuche im Umwandlungsbereich

Temperungen an den Kristallen des natürlichen Vorkommens von Picos d'Europa zeigten im Temperaturbereich zwischen 1290K und 1475K mehrere polytype Strukturen (4-, 6-, 10-, 15-, 21- und eine 30-Schichten-Struktur), die einem bestimmten Temperaturintervall allerdings nicht zugeordnet werden konnten und die teilweise gemischt auftraten (Tab.2 und Abb.14). Die Ausbildung derartiger Strukturen ist dabei streng an eine untere Temperaturgrenze gebunden, die zwischen 1290K und 1295K liegt. Gleichzeitig wird in jedem Falle - wie auch bei allen in-situ-Untersuchungen - Fehlordnungsstreuung auf reziproken Gitterstäben beobachtet.

Tab.2:
Bei Temperaufnahmen von ZnS gefundene polytype Strukturen
Ausgangsmaterial: 3C-Kristalle vom Picos d'Europa (ZnSA)

T (K)	3C	2H	4H	6H	10H	15R	30R
1290	st(+)	ssw(+)					
1295	st(+)	s(+)?	sw(+)	sw(+)	sw(+)	sw(+)	
1300	st(+)	st(+)	sw(+)?	sw(-)	sw(+)?		
1305	st(+)						s(+)
1315	st(+)		m(+-)				
1335	s(-)			sw(-)			
1375	s(+)	s(+)					
1300	s(+)	s(+)					
1425	st(-)	m(+)		sw(-)?	sw(+)?		
1450	s(+)			ssw(+)			
1475	s(-)			ssw(-)			

?:Bestimmung unsicher, da Reflexe sehr schwach oder koinzidierend. Intensitätsbezeichnungen: st=sehr stark, s=stark, m=mittel, sw=schwach, ssw=sehr schwach
+: Reflexe scharf, -: Reflexe diffus

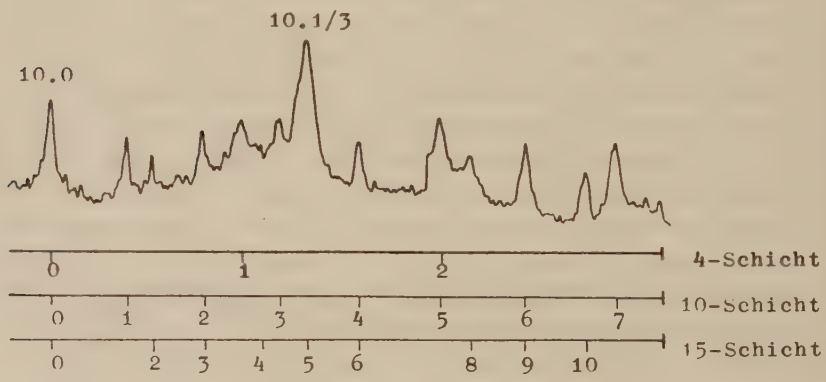


Abb. 14:
Fotometerkurve des 10.l-Gitterstabes einer polytypen Mischstruktur (l-Indizes jeweils in der arteigenen Elementarzelle indiziert (Vergrößerung 1:7).

5.5 Diskussion der experimentellen Befunde

Die tafelförmigen und fehlordnungsfreien Ausgangskristalle vom natürlichen Vorkommen Picos d'Europa werden in ihrer vollkommenen Ordnung weder bei den In-situ- noch bei den Temperkristallen bis unter die Umwandlungstemperatur gestört, wobei letztere -wie erwähnt- ab Temperaturen zwischen 1290K und 1295K (postulierter Phasenübergang) Fehlordnung und gleichzeitiges Auftreten von Polytypie zeigen.
Die Analyse von Reflexform und -intensität bei den Untersuchungen in-situ zeigt, daß die polytypen Reflexe bei meist extrem geringer Integralintensität stets scharf ausgebildet sind. Aufgrund der Tatsache, daß derartige Reflexe nur nach direktem Hochheizen bis über eine untere Temperaturgrenze, die mit dem beschriebenen Phasenübergang zwischen kubischer und hexagonaler Modifikation identisch ist, bzw. bei schnellem Abkühlen auf Raumtemperatur, nicht aber bei sukzessivem Hochheizen im Umwandlungsbereich neu auftraten, sollte man diese Strukturen nicht einer Umwandlung im thermischen Gleichgewicht, sondern eher einer Ausbildung im Ungleichgewichtszustand während des Aufheiz- bzw. Abkühlvorganges selbst zuschreiben, wobei der hohe Temperaturgradient sicherlich eine bedeutende Rolle spielt. Diese ist vermutlich darin zu sehen, daß innerkristalline Spannungsfelder (durch Versetzungen, Verzerrungen, Verunreinigungen und dergleichen) erzeugt werden, die Mechanismen in Gang setzen, über die strukturelle Einheiten auf größere Kristallbereiche übertragen werden können.
Ist die Ausbildung solcher polytyper Strukturen bei spontanen Temperatureinflüssen einmal erfolgt, kann auch im allgemeinen bei weiterer Wärmezufuhr keine markante Vergrößerung dieser Gebiete beobachtet werden.
Derart scharfe Reflexe in $\underline{c}^*$, wie sie im Experiment gefunden wurden, sind charakteristisch für große Kohärenzbereiche in Richtung [001]. Die geringe Integralintensität hingegen deutet darauf hin, daß relativ zum gesamten durchstrahlten Kristallvolumen nur kleine Gebiete polytype Struktur besitzen.
Auch gehemmte Umwandlungen kubisch-hexagonal (s.Kap.6.3)

müssen solchen innerkristallinen Störungen zugeschrieben werden, jedoch scheint das Phänomen bei polytypen Strukturen nicht völlig vergleichbar mit dem der Phasenumwandlung, da bei der Umwandlung kubisch-hexagonal in keinem Fall schwache Reflexe der neuen Phase gefunden wurden, die Hinweise darauf geben könnten, daß lediglich die Ausbreitung der neuen Struktur über weitere Bereiche verhindert wird.

Im Falle der extrem intensitätsschwachen Reflexe polytyper Strukturen scheinen also nicht nur Störungseffekte die Ausbildung auf kleine Kristallbereiche zu begrenzen, sondern in diesen Fällen scheint der Mechanismus für die Ausbreitung (eventuell bedingt durch solche innerkristallinen Störungen) überhaupt ein anderer zu sein als im Falle einer Umwandlung kubisch-hexagonal.

Natürliche Begrenzungen sind dann direkt gegeben, wenn man Schraubenversetzungsmechanismen für die Ausbreitung der Strukturen verantwortlich macht: einzelne Schraubenversetzungen sind dabei in der Lage, sich je nach vorliegender Energie in Richtung $\underline{c}$ auszubreiten, womit auch die extrem scharfen Reflexe in Richtung $\underline{c}^*$ eine Erklärung finden könnten. Solche möglichen Bereiche sind als schmale, durch Versetzungen scharf umgrenzte Gebiete, auch in Abb. 6 sichtbar.

Die notwendige hohe Energie für die Entstehung solcher Schraubenversetzungen kann durch den schnellen Aufheiz- und Abkühlvorgang an energetisch besonders begünstigten Stellen des Kristalls (Verzerrungsbereiche) zur Verfügung gestellt werden, so daß Schraubenversetzungen (eventuell als "interleaved spirals" wie sie von Alexander et al. vorgeschlagen wurden) wirksam werden können. Die auf diese Weise auf größere Kristallgebiete übertragene Struktur kann dabei durchaus eine Schichtenabfolge sein, die keinem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen muß, sondern die sich aus einer rein statistischen Abfolge am Startpunkt einer Schraubenversetzung aufbauen kann. Damit ließen sich auch "exotische" Überstrukturen erklären.

Setzen solche Schraubenversetzungen insbesondere an Störungsstellen nahe der kristallinen Oberfläche ein, kann die volumeninhärente Energie des Kristalls selbst noch unter-

stützend wirken. Eventuell deutet auch die Beobachtung der wieder verschwindenden Reflexe (BC7, BC5) in diese Richtung: im Grenzbereich zwischen Festkörper und umgebender Gasphase findet ein allmählicher Abbau des Kristalls statt. Das beobachtete Verschwinden polytyper Reflexe wäre in diesem Falle nicht einer thermodynamischen Phasengrenze zuzuschreiben.

Der nadelförmige Habitus der untersuchten synthetischen Kristalle ist vergleichbar dem in /32/ beschriebenen. Dort werden solche Wachstumsspiralen in Kristallbereichen parallel zu c gefunden. Es liegt deshalb nahe zu vermuten, daß derartige Gebiete auch im Falle des untersuchten Materials vorliegen.
Die stets gleichzeitig mit den polytypen Reflexen beobachtete Fehlordnungsstreuung läßt sich auch im Rahmen eines Versetzungsmodells nach Alexander et al. verstehen, wenn man annimmt, daß die statistische Anordnung von Schichten nebst Keimen des Polytyps selbst durch die in diesem Modell vorgeschlagenen Versetzungsmechanismen auf einen größeren Kristallbereich übertragen wird.

Ein Mechanismus wie er im Falle der synthetischen Kristalle für die beobachteten Strukturen als Deutung in Frage kommen könnte, dürfte jedoch nicht auf die Polytypie übertragbar sein, wie sie beim natürlichen Kristall auftritt: bereits der plättchenförmige Habitus der bei Raumtemperatur völlig störungsfreien Kristalle läßt vermuten, daß hier keine so ausgeprägte innerkristalline Einzelbereiche vorliegen, wie sie bei synthetischen Kristalle gefunden wurden. Aufgrund mangelnder Störungen ist ein Verhalten zu erwarten, das viel stärker das gesamte Kristallvolumen beeinflußt, was auch durch die intensitätsmäßig vergleichbaren Reflexe der 2H-Struktur auf den verschiedenen diffusen Gitterstäben bestätigt wird. Da ein erstes Auftauchen von Reflexen der 4H-Struktur ab einer bestimmten Temperatur (1333K) unabhängig von direkten Aufheizvorgängen beobachtet wird, könnte es sich hier durchaus um eine echte Temperaturgrenze für eine Phase im thermodynamischen Sinne handeln. Dies würde auch

mit den Beobachtungen bei den Temperkristallen im Einklang sein (Tab.2), bei denen 4-Schicht-Strukturen nur bis 1315K gefunden wurden.
Die Ausbildung der resultierenden Struktur ist dabei wie folgt vorstellbar: der vor den Temperatureinwirkungen vollkommen geordnete Kristall bildet an Keimstellen kurzperiodische polytype Strukturen aus (bspw. über Schichtverschiebungsmechanismen), die sich in Abhängigkeit von der Temperatur (oder von der Zeitdauer des Wärmeeinflusses) ausbreiten können, wobei sicherlich die anfänglich wohlgeordnete Struktur, die auch weiterhin eine ungestörte Ausbreitung über große Bereiche hinweg erlaubt, eine bedeutende Rolle spielt. Da hochenergetische Störstellen bei AC5 wesentlich unwahrscheinlicher sind als im Falle der synthetischen Kristalle ist die Annahme, daß hier eine Umwandlung über kooperierende Schichtverschiebungen wirksam werden könnte, durchaus gerechtfertigt. Auch das Auftreten sehr schwacher Reflexe, die erst allmählich schärfer werden, deutet in diese Richtung. Für mögliche Schraubenversetzungen gibt es in diesem Falle keine experimentellen Hinweise.

Die bei Temperversuchen gefundenen polytypen Strukturen, die ja in den meisten Fällen ebenfalls sehr schwach und dabei oft scharf ausgebildet sind, können von ihrer Entstehung her nicht beurteilt werden, aufgrund der Erfahrungen bei den synthetischen Kristallen ist es jedoch durchaus möglich, daß die Polytypie auch hier ein Resultat der Aufheiz- bzw. Abschreckvorgänge selbst ist.

6. Fehlordnung und Phasenübergang

6.1 Theorie der eindimensionalen Fehlordnung

6.1.1 Allgemeine Übersicht

Als 1-dimensionale Fehlordnung bezeichnet man den Fall, daß in zwei Richtungen des Kristallgitters vollkommene Ordnung (wohldefinierte Translationsperiode) vorliegt, während in einer dritten Richtung die Translationsperiode fehlt. Im Falle dichtester Kugelpackungen ist diese Fehlordnung bedingt durch rein statistische Abfolge der Doppelschichten in Richtung c aufgrund der Lagemöglichkeiten A, B oder C. Mögliche Stapelfehler sind in Abb.15 gezeigt.

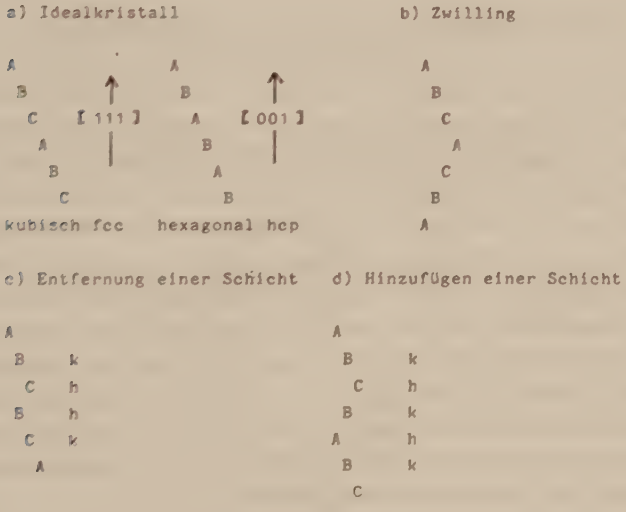


Abb. 15:
Stapelabfolgen im Idealkristall und bei einfachen Fehlordnungen

Überlegungen zum Problem der 1-dimensionalen Fehlordnung gehen zurück auf Arbeiten von Landau/54/ und Lifschitz /55/. Allerdings waren ihre Rechnungen an so spezielle Annahmen gebunden, daß Anwendungen auf existierende Probleme kaum möglich waren. Wilson /56/ sowie Hendricks & Teller /57/ haben diese ersten Ansätze ausgebaut und Rechnungen für Schichtstrukturen durchgeführt, ohne jedoch Wechselwirkungen einzelner Schichten untereinander in Betracht zu ziehen.
In diesen Arbeiten wird nur eine Nachfolgewahrscheinlichkeit α betrachtet, die die relative Ebenenzahl außerhalb der Sequenz (z.B. hexagonal) als gleich der relativen Ebenenzahl in der anderen Sequenz (kubisch) beschreibt.
Die Lösung der Problematik ist mittels zweier Methoden möglich die - wie Kakinoki & Komura/58/ sowie Jagodzinski /61/ zeigten - äquivalent sind: über Differenzengleichungen (Wilson/56/, Jagodzinski/3-5/) oder über die Matrizenmethode (Hendricks & Teller/57/, Kakinoki & Komura/58-60/).

6.1.2 Die Fehlordnungstheorie nach Jagodzinski/3-5/

Jagodzinski hat, basierend auf der Differenzenmethode, die gesamte Problemstellung unter dem Aspekt der Wechselwirkung zwischen einzelnen Schichten bei Berücksichtigung zweier unabhängiger Parameter α und β ("Zwei-Parameter-Modell") neu behandelt: gesucht ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine geordnete Netzebene in Abhängigkeit vom Ordnungszustand ihrer Umgebung ausfällt. Da immer Wechselwirkungen zwischen den Netzebenen bestehen, wird die Wahrscheinlichkeit an einer bestimmten Stelle beispielsweise eine A-Schicht zu finden, nicht unabhängig von den Nachbarschichten sein (so ist die Nachfolgewahrscheinlichkeit für gleiche Schichten aufgrund des Kugelpackungsprinzips Null). Die Reichweite "s" als Grad der Wechselwirkung zwischen Schichten, wird in den erwähnten Arbeiten bis zu s=3 verfolgt.
Selbstverständlich ist diese Einschränkung nur eine Näherung. Sie reicht aber aus, um eine Vielzahl beobachteter Beugungsphänomene hinreichend zu beschreiben.

Da die quantitative Behandlung des Fehlordnungsproblems im Falle des untersuchten Zinksulfids mittels der von Jagodzinski aufgestellten Gleichungen erfolgte, sind die zur endgültigen Intensitätsformel (6.1) führenden Überlegungen im Anhang A zusammenfassend skizziert.

Aus Gleichung (A.16) ergeben sich für h-k=0(mod3) scharfe Interferenzen, während h-k≠0(mod3) die Intensität auf diffusen Gitterstäben beschreibt, die entsprechend der Cos-Glieder moduliert ist.
Für genügend große N_3 läßt sich (A.16) reduzieren auf den Summationsterm, der unter Berücksichtigung der reellen und komplexen Eigenwerten ($x_4=\varrho e^{i\varphi}$, $x_5=\varrho e^{-i\varphi}$, $K_4=A+iB$, $K_5=A-iB$) zu folgendem endgültigen Ausdruck für die Intensität führt:

$$I=2|F|^2\left\{\frac{K_2N_3(1-x_2^2)}{1-2x_2\cos2\pi l+x_2^2}+\frac{K_3N_3(1-x_3^2)}{1-2x_3\cos2\pi l+x_3^2}\right.$$

$$+AN_3\left[\frac{1-\varrho^2}{1-2\varrho\cos(2\pi l+\varphi)+\varrho^2}+\frac{1-\varrho^2}{1-2\varrho\cos(2\pi l-\varphi)+\varrho^2}\right]$$

$$\left.-4N_3B\varrho\sin\varphi\ \frac{(1+\varrho^2)\cos2\pi l-2\varrho\cos\varphi}{[\,1-2\varrho\cos(2\pi l+\varphi)+\varrho^2\,]\,[\,1-2\varrho\cos(2\pi l-\varphi)+\varrho^2\,]}\right\} \qquad (6.1)$$

Dabei beschreiben die Terme 1 und 2 die hexagonalen Reflexe ($x_2>0$ ergibt ein Maximum für l=0, $x_3<0$ ein entsprechendes Maximum für l=1/2) während die Terme 3 und 4 in Abhängigkeit von φ entweder den kubischen (Term 3 den Reflex in l=2/3, Term 4 den Reflex in l=1/3) oder Anteile der hexagonalen 4H-Struktur (l=1/4 und l=3/4) am Streubild beschreiben. Die Breite der Reflexe wird von den Parametern x_2, x_3 und ϱ bestimmt. Der zusätziche 5. Term ist ein Korrekturterm, der die Asymmetrie von kubischen Strukturreflexen beschreibt. Er kann in den meisten Fällen unberücksichtigt bleiben.

6.2 Auswertung der Experimente

Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, ist es für die Auswertung bezüglich Fehlordnungsstreuung ausreichend, einen der Gitterstäbe zu betrachten, für den nach (6.1) 1-dimensionale Fehlordnung in Form von Modulation auftritt. Für die praktische Auswertung wurde hierzu der 10.1- oder gegebenenfalls der 20.1-Gitterstab herangezogen.
Diese wurden im rechnergesteuerten Registrierverfahren über Camac-Einschübe an der PDP-11/40 mittels eines Mikrodensitometers der Firma Joyce-Loebl On-line in einem 2-dimensionalen Raster fotometriert, wobei die Spaltbreite in Richtung des diffusen Streaks zu 0.05 mm, senkrecht dazu zu 0.25 mm gewählt wurde. Die Einzelregistrierungen wurden so durchgeführt, daß sie lückenlos aneinanderpaßten.
Zur Intensitätskorrektur der so erhaltenen Rohdaten dienten (s.Abschnitt 4.2.2) vergleichende Eichkeilmessungen, während die Untergrundkorrektur mittels Digitaldaten des Filmuntergrunds, wie sie rechts und links des diffusen Streaks gemessen wurden, erfolgte.
Von einer Polarisations- und Lorentzkorrektur konnte abgesehen werden, da vergleichende Rechnungen zeigten, daß derartige Korrekturen im betrachteten Bereich des reziproken Raumes nur unbedeutende Modifizierungen der reinen Intensitätsdaten bewirken und sich keinesfalls korrigierend auf die Aussagen bemerkbar machen.
Mittels scharfer Reflexe wurden aufgrund deren bekannter Lagen die Datensätze rechnerisch zusätzlich mit Filmkoordinaten versehen, so daß es möglich war, jeder Stützstelle einen entsprechenden l-Index auf dem Gitterstab zuzuordnen. Die gemessene integrale Intensität für eine solche Stützstelle bestimmte sich durch die Addition der Einzelintensitäten über den Streak hinweg. Damit lag ein auswertbarer Datensatz x_l,I vor.

6.2.1 Bestimmung des Fehlordnungsgrades γ und Analyse der Halbwertsbreiten

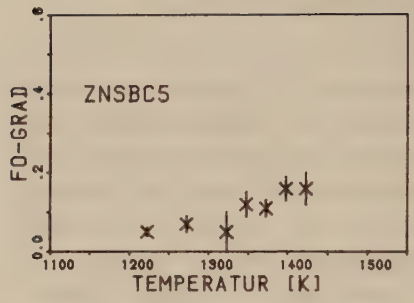
Die Bestimmung eines formalen Fehlordnungsgrades (Anzahl von Stapelfehlern relativ zur Gesamtzahl der Doppelschichten von ZnS), hat ihren Ausgangspunkt in der in Anhang A skizzierten Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung und der daraus folgenden Intensitätsgleichung (6.1). Es läßt sich zeigen (Jagodzinski /28/), daß die Integration über die reellen und komplexen Eigenwerte in dieser Gleichung auf folgende Beziehung führt:

$$\int_0^1 \frac{I_\nu \, dl}{|F|^2} = RN_3 \sum \frac{K_\nu}{|F|^2} = RN_3 \qquad (6.2)$$

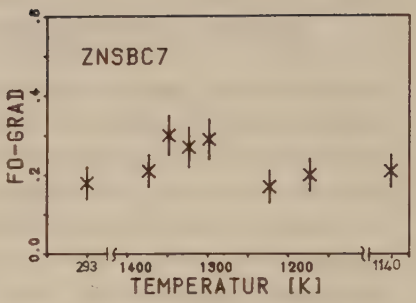
d.h. das Integral im Fourierraum über den reziproken Bereich einer Doppelschicht, dividiert durch $/F/^2$ ist eine Konstante. Der Übergang vom Integral zur Summation in (6.2) wird möglich, da die Integrale über die Summanden 1-4 innerhalb der geschweiften Klammer in (6.1) jeweils den Wert 1 und das Integral über den Asymmetrieterm den Wert 0 ergeben.
Da bei Fehlordnungsstreuung mehr oder weniger scharfe Reflexe auf dem diffusen Untergrund aufsitzen und gegen diesen in ihrer Intensität separiert werden können, falls der Fehlordnungsgrad nicht zu hoch ist, lassen sich diffuser Untergrund und aufsitzender Reflex durch gleiches Argument x_ν (Reflexlage) aber durch verschiedenen Betrag $/x_\nu/$ (Reflexintensität) des Eigenwerts beschreiben. Das Verhältnis der Konstanten beider Eigenwerte kann dann als Maß für den Fehlordnungsgrad aufgefaßt werden:

$$\frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{\int_0^1 \frac{I_d \, dl}{/F/^2}}{\int_0^1 \frac{I_s \, dl}{|F|^2}} \qquad (6.3)$$

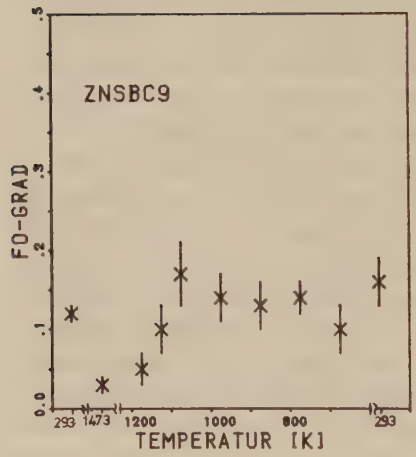
Gemäß Gleichung (6.3) erfolgte die Integration durch eine Addition der Digitalwerte von diffusem Untergrund und "aufsitzenden" Reflexen im Bereich der Brillouinzone einer Einzelschicht. Dabei wurde über die kubischen Reflexe 10.1/3 und 10.2/3 sowie über die hexagonalen Reflexe 10.0 und 10.1/2 addiert.



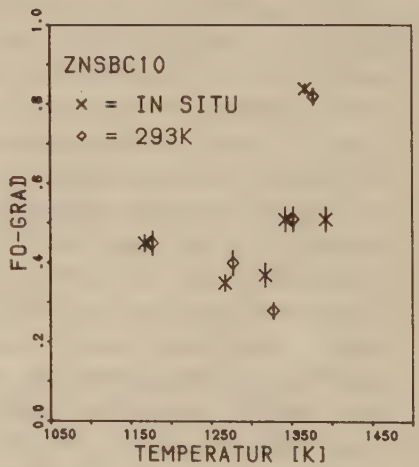
(a)



(b)



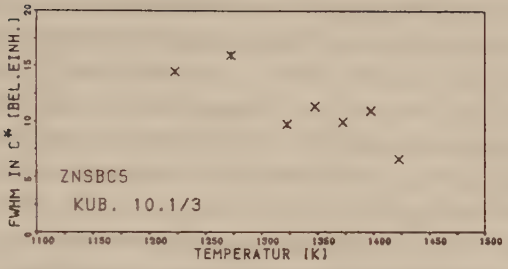
(c)



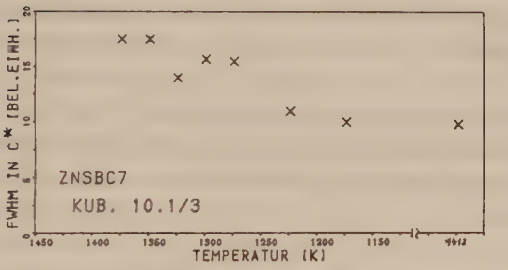
(d)

Abb. 16:
Fehlordnungsgrad als Funktion der Temperatur bei ausgewählten Aufnahmeserien: Abszissenbeschriftung so gewählt, daß aufeinanderfolgende Messungen stets von links nach rechts aufgeführt sind.

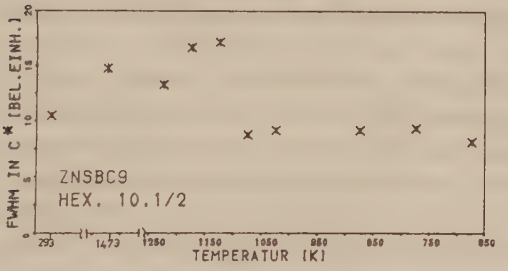
(a)



(b)



(c)



(d)

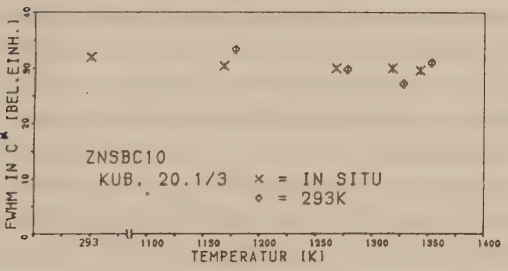


Abb. 17:
Halbwertsbreiten (FWHM) als Funktion der Temperatur bei ausgewählten Aufnahmeserien; Abszissenabfolge ist Reihenfolge in Messung angeglichen.

Da die Schwenkbereiche in den Aufnahmeverfahren aus Intensitätsgründen und Gründen einer optimalen Belichtungszeit nicht sehr groß gewählt werden konnten, ist der hexagonale Reflex in 1=1 auf den Filmaufnahmen selten vorhanden und mußte so aus den Berechnungen ausgeschlossen bleiben. Für eine Diskussion des Fehlordnungsgrades einzelner Meßserien ist das dann bedeutungslos, wenn hexagonale Reflexe während der gesamten Serie vorliegen, da hierdurch nur die Skalierung geändert wird; allerdings sind dann die Fehlordnungsgrade nicht mehr absolut zu sehen, sondern nur als obere Grenzwerte (eine Hinzunahme weiterer Braggintensität vergrößert den Nenner in (6.3) und reduziert damit den Fehlordnungsgrad).
Treten im Laufe einer Meßserie hexagonale Reflexe neu hinzu, wird der Fehlordnungsgrad relativ zum Vorhergehenden etwas zu hoch. Überschlagsmäßige Rechnungen aufgrund der quadrierten Strukturamplituden entsprechender Reflexe haben ergeben, daß der Reflex 10.1 mit etwa 15% zur Gesamtintensität der scharfen hexagonalen Reflexe einer Brillouinzone beiträgt.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den Diagrammen Abb.16 für ausgewählte Kristalle dargestellt. Da es sich um die Resultate von Einzelmessungen handelt, lassen sich keine Fehlergrenzen angeben. Deshalb wurde ein pauschaler mittlerer Fehler wie folgt abgeschätzt: die fehlerbehafteten Werte der diffusen Untergrundstreuung unterliegen, im Gegensatz zu den gut bestimmbaren Reflexintensitäten, einer größeren Unsicherheit (in Abhängigkeit vom Absolutbetrag der gemessenen diffusen Streuung wurde dabei bei schwachen bis mittleren Intensitätswerten eine Meßungenauigkeit von bis zu 25 % angenommen, bei den sehr hohen relativen Intensitäten im Falle von BC10 konnte demgegenüber davon ausgegangen werden, daß ein Fehler von 10% nicht überstiegen wird).
Eine Interpretationsschwierigkeit bei BC10 kommt durch den hohen Fehlordnungsgrad des Kristalls hinzu: dadurch ist teilweise eine eindeutige Trennung von Reflexintensität gegen die Intensität des diffusen Untergrunds nicht möglich, was auf einen nur relativ zu bestimmenden Fehlordnungsgrad führt, der lediglich durch die willkürliche Wahl der Inte-

grationsgrenzen festgelegt ist. Eine Konsistenz der Aussage läßt sich jedoch dadurch gewährleisten, daß man bezüglich der Braggreflexe innerhalb der Meßserie über einen fest definierten, gleichbleibenden reziproken Gitterbereich integriert.

Die Bestimmung der Reflexbreiten (FWHM) erfolgte in Richtung diffuser Gitterstäbe und senkrecht dazu an geeigneten kubischen Reflexen bei l=1/3 oder l=2/3 und bei hexagonalen Reflexen in l=0 bzw. l=1/2. Die Ergebnisse in Richtung $\underline{c}^*$ sind in den Diagrammen Abb. 17 festgehalten, senkrecht zu $\underline{c}^*$ konnten in allen Fällen analoge Verläufe der Halbwertsbreiten beobachtet werden. Die aufgeführten Fehlerbreiten bestimmen sich dabei hauptsächlich aus nicht eindeutigen Reflexflanken und teilweise schlecht separierbarem Untergrund, während der Ablesefehler als konstant angenommen wurde.

Sieht man von den gegenläufigen Ergebnissen bei den ersten Hochtemperaturwerten von BC9 und BC10 ab, kann generell mit zunehmender Temperatur eine Erhöhung, mit abnehmender Temperatur dagegen eine Erniedrigung des Fehlordnungsgrades festgestellt werden, ein Verhalten, das auch thermodynamisch zu erwarten ist (zunehmende Entropie durch die steigende Unordnung bei ansteigender Temperatur).
Daß die funktionalen Verläufe nicht in jedem Falle eindeutig sind, hängt auch hier mit unübersehbaren innerkristallinen Störungen zusammen, die die beobachteten und zu diskutierenden Effekte wesentlich beeinflussen können. Sicherlich spielen dabei Inhomogenitäten im Gesamtkristall eine bedeutende Rolle. Da im Röntgenbild nur eine gemittelte Struktur beobachtet wird, sind quantitative Aussagen mit großer Skepsis zu betrachten, trotzdem soll hier versucht werden, Deutungsmöglichkeiten für gefundenes Verhalten zu geben, die über Trendaussagen hinausgehen.

Die Tatsache, daß bei steigender Fehlordnung als Funktion der Temperatur (BC5, Abbn. 16a und 17a) die Halbwertsbreite kubischer Reflexe abnimmt (was in einem Domänenmodell Ver-

größerung der mittleren Kohärenzbereiche bedeutet), die gleichzeitig zunehmende Fehlordnung jedoch nur über eine Reduzierung Gebiete kubischer Struktur erreicht werden kann, ist ein erster Hinweis auf ein inhomogenes Verhalten des Kristalls.
Eine mögliche Erklärung ist dabei, daß verstärkt kleinere kubische Ordnungsgebiete im Kristall fehlordnen, während größere, geordnete Bereiche weiterhin als solche stabil bleiben. Da die gemessenen Halbwertsbreiten Mittelwerte einer Verteilung unterschiedlicher Kristallbereiche über den Gesamtkristall sind, kann so eine Vergrößerung von Kohärenzbereichen vorgetäuscht werden.
Die Umwandlung kubisch-hexagonal bleibt über das gesamte Temperaturintervall hinweg gehemmt, so daß im vorliegenden hexagonalen Stabilitätsgebiet ein Abbau kubischer Strukturgebiete in Richtung statistischer Fehlordnung durchaus zu erwarten ist, ein Umbau, der also bevorzugt in kleindimensionierten Kristallbereichen einsetzen könnte, was auch zu verstehen ist, da solche Gebiete energetisch sicherlich instabiler sind als größere, geordnete Gebiete im Kristall.

Beim Kristall BC7 (Abbn. 16b und 17b) mit einem Fehlordnungsgrad von 0.18(4) bei Raumtemperatur bewirkt direktes Aufheizen auf 1373K ebenfalls keinen Übergang in die hexagonale Phase, untergeordnet tauchen lediglich Reflexe einer 6-Schicht-Struktur auf (s.a. Abb. 21). Bei nachfolgender Abkühlung bis zu einer Temperatur von 1273K steigt der Fehlordnungsgrad merklich an. Hierbei liegt die Interpretation nahe, daß die kubische Phase - wie im Falle von BC5 - im hexagonalen Stabilitätsbereich mit zunehmender Beobachtungszeit instabil wird: kubisch geordnete Bereiche gehen in eine statistische Fehlordnung über, da innerkristalline Hindernisse eine direkte Umwandlung zu blockieren scheinen. Erst weitere Aufheizvorgänge bei höheren Temperaturen im hexagonalen Stabilitätsbereich könnten dabei vielleicht in der Lage sein, über vollkommene Fehlordnung und anschließendes Kristallwachstum eine neue hexagonale Phase aufzubauen (daß die Umwandlung wahrscheinlich von der Temperatur und nicht von der Heizdauer abhängt wird aus experimentellen

Ergebnissen geschlossen). Hinweise zugunsten dieser Interpretation ergeben sich auch aus beobachteten Halbwertsbreiten kubischer Reflexe, die im erwähnten Temperaturbereich zuerst ansteigen, um dann konstant zu bleiben. Erst ab etwa 1325K ist mit fallender Temperatur eine erneute Zunahme kubischer Strukturgebiete zu beobachten, wie sie auch für den hier vorliegenden kubischen Stabilitätsbereich erwartet werden sollte.

Der Ausgangskristall von BC9 (Abbn. 16c und 17c), bei dem etwa jede 10. Schicht gestört ist, kann bei direktem Hochheizen auf 1473K seinen Fehlordnungsgrad unter Ausbildung einer geordneten hexagonalen Struktur reduzieren.
Diese hexagonale Struktur bleibt auch bei schrittweisem Abkühlen bis auf Raumtemperatur dominierend. Allerdings scheint weiteres hexagonales Wachstum gehindert: die Kristallgebiete, in denen eine Umorientierung möglich ist, werden alle sofort umgewandelt, während fehlgeordnete Restgebiete auch im weiteren Heizverlauf nicht mehr dazu in der Lage sind, ein Verhalten, das aufgrund der in Abschnitt 5.3.3 vorgeschlagenen Umwandlungsvorgänge auch zu erwarten ist. Die hexagonale Struktur wird mit sinkender Temperatur zugunsten einer fehlgeordneten Struktur zunehmend instabiler (Zunahme der Halbwertsbreite hexagonaler Reflexe), bis sich bei etwa 1100K ein Gleichgewichtszustand einzustellen scheint: die jetzt metastabilen hexagonalen Strukturbereiche werden nicht weiter verringert, können aber aufgrund überschrittener Temperaturgrenzen zwischen den thermodynamisch stabilen Phasen auch nicht mehr vergrößert werden. Die weitere leichte Abnahme des Fehlordnungsgrades ab etwa 1000K kann dabei mit dem Auftreten neuer kubischer Reflexe in Verbindung gebracht werden, die allerdings aufgrund ihrer geringen Intensitäten darauf schließen lassen, daß nur kleine Kristallbereiche von einer solchen Neubildung betroffen sind.

Im Falle des Kristalls BC10 (Abbn. 16d und 17d), der Wechseltemperungen unterworfen war, wird der extrem hohe Fehlordnungsgrad bei Raumtemperatur (quantitative Bestimmung

durch schlechte Separierungsmöglichkeiten der diskreten Reflexe vom Untergrund kaum möglich; abgeschätzt auf etwa 80%) nach direktem Aufheizen auf 1173K um etwa die Hälfte reduziert. Allerdings weist der kaum zu beobachtende Abfall der Halbwertsbreiten bis 1273K auf eine im Aufheizverlauf relative Stabilität der kubischen Bereiche hin. Aufgrund der relativ breiten kubischen Reflexe bei hoher Intensität ist anzunehmen, daß sich der Kristall aus vielen kleindimensionierten Einzelgebieten kubischer Struktur aufbaut und daß eine Umorientierung Fehlordnung ⟶ kubische Struktur nur einzelne dieser Gebiete vergrößert.

Mit Erreichen des Übergangsintervalls zwischen kubischer und hexagonaler Phase (1273K<T<1323K) kommt es zu spontaner Ausbildung scharfer hexagonaler Reflexe (s.a.Abb.25). Weiteres Hochheizen im hexagonalen Stabilitätsbereich läßt den Fehlordnungsgrad stark ansteigen, wobei die kubischen Reflexe systematisch an Intensität verlieren, die hexagonalen jedoch intensitätsmäßig zunehmen. Es ist deshalb zu vermuten, daß die metastabile kubische Phase langsam abgebaut wird, dabei erhöhte Fehlordnung bedingt, über die sich anschliessend die hexagonale Stapelabfolge neu bildet.

Maximale Fehlordnung wird bei 1373K erreicht. Sie wird bei Weiterheizen schlagartig unter Bildung einer rein hexagonalen Struktur reduziert. Aufgrund der vorliegenden Intensitätsverhältnisse ist zu vermuten, daß sich diese Struktur über den Gesamtkristall hinweg ausgebreitet hat.

Bei höheren Glanzwinkeln zeigt es sich, daß den sehr starken diffusen Gitterstäben noch scharfe, aber intensitätsschwache kubische Restmaxima überlagert bleiben. Diese deuten auf strukturelle Bereiche im Kristall hin, die sich einem Phasenübergang kubisch-hexagonal völlig entziehen, indem sie ihre einmal ausgebildete Struktur metastabil beibehalten.

Aus Gesagtem geht hervor, daß die Umorientierung kubisch-hexagonal höchstwahrscheinlich nicht direkt erfolgt, sondern daß sie über einen Vorgang abzulaufen scheint, in dem sich zuerst Schichten statistisch umorientieren und damit zu Fehlordnung führen. Ein Abbau dieser Fehlordnung könnte dabei in "günstigen" Fällen über den Aufbau der im jeweiligen Temperaturbereich thermodynamisch stabilen Struktur er-

folgen, was sich teilweise auch in den Halbwertsbreiten der in Frage kommenden Reflexe niederschlägt. Ein solcher Mechanismus ist durchaus auch im Einklang mit Gleitprozessen, wie sie in Abb. 9c als möglich skizziert wurden. Eine Korrelation zwischen Fehlordnungsgrad und Halbwertsbreite muß jedoch nicht zwangsläufig gegeben sein, da innerkristalline Störungen und dadurch bedingte unterschiedliche Kristallbereiche eine Diskussion des Gesamtverhaltens erheblich erschweren können und so nur Aussagen über ein mittleres Verhalten der betreffenden Kristalle erlauben.

6.2.2 Nachfolgewahrscheinlichkeiten im System Sphalerit/Wurtzit

Eine Analyse der Nachfolgewahrscheinlichkeiten folgt aus der Theorie 1-dimensionaler Fehlordnung. Bereits von Jagodzinski /4/ wurden die entsprechenden Eigenwertgleichungen gelöst und in Form einer Parameterliste für bestimmte Nachfolgewahrscheinlichkeiten in Schritten von jeweils 0.2 zwischen $\alpha, \beta = 0.1, 0.1$ und $\alpha, \beta = 0.9, 0.9$ angegeben.
Während in früheren Arbeiten (z.B. Müller /11/) mehrfach in Vorwärtsrechnungen entsprechende Messungen rein qualitativ mit der Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung verglichen wurden, sollte bei vorliegender Arbeit versucht werden, die Meßergebnisse aus Röntgendaten direkt an ein theoretisches Intensitätsprofil, wie es sich als Resultat der in Anhang A skizzierten Theorie ergibt, anzupassen.
Zu diesem Zwecke wurde ein Programm erstellt, das eine Least-Square-Verfeinerung der Parameter von Gleichung (6.1) erlaubt. Die strengen Korrelationen verschiedener Variablen im Zähler ermöglichen keine explizite Bestimmung von R, K_2, K_3, A und B, sondern nur die Verfeinerung eines integralen Ausdrucks. Abweichend von (6.1) sind dabei folgende Änderungen gegeben:

a) $RN_3K_2(1-x_2^2) = SH2$ (Konstante für den hexagonalen Reflex in l=0),

b) $RN_3K_3(1-x_3^2)$ = SH3 (Konstante für den hexagonalen Reflex in l=1/2),

c) $RN_3A(1-\varsigma^2)$ = SKS1 (Konstante kubisch symmetrisch; Reflex in l=1/3),

d) $RN_3A'(1-\varsigma^2)$ = SKS2 (Konstante kubisch symmetrisch; Reflex in l=2/3),

e) $RN_3^4B\varsigma^2\sin\varphi$ = SKA (Konstante kubisch asymmetrisch).

Da x_2 und x_3 jeweils nahezu unkorreliert im Nenner der betreffenden Gleichungen vorkommen, lassen sich Relativwerte K_2/K_3 bestimmen.
Der Strukturfaktor bestimmt sich aus den Atomlagen einer ZnS-Schicht bezüglich der Elementarzellenlänge von c_o=3.12Å: Zn in 000 und S in 003/4 zu

$$F_{hkl} = f_{Zn} + f_S \exp\left[3\pi il/2\right] \qquad (6.4)$$

Die glanzwinkelabhängigen Atomformfaktoren f_{Zn} und f_S werden dabei als Funktion von x_1 gemäß einer in /62/ angegebenen analytischen Funktion berechnet.

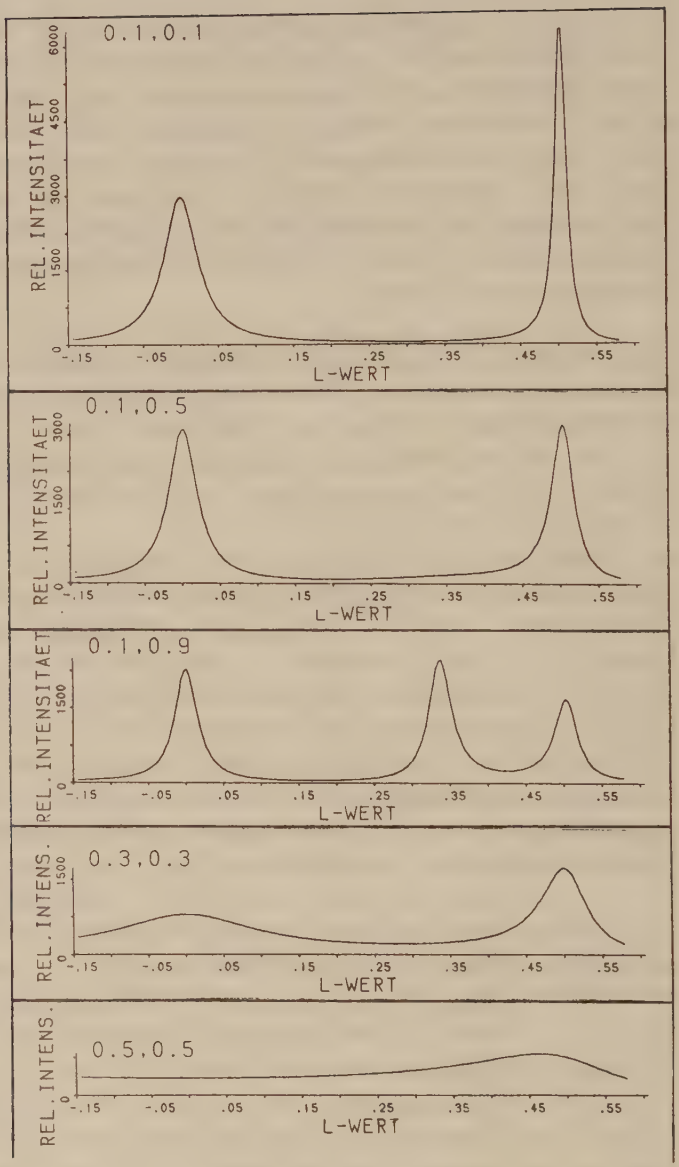
Die polytypen Reflexe, die unabhängig vom Fehlordnungsproblem auftreten, können dabei durch Optionen an Gauß- oder Lorentzkurven angepaßt werden. Bei Auftreten derartiger zusätzlicher Strukturen wurde die im Experiment beobachtete Streuintensität als inkohärente Intensitätsüberlagerung aus Fehlordnungsstreuung der Grundstruktur und von Streuung des Polytyps aufgefaßt. Aufgrund der Überlegungen wie sie in Abschnitt 5.5 über die bei synthetischen Kristallen beobachtete Polytypie gemacht wurden, ergibt sich auch die physikalische Rechtfertigung für ein derartiges Vorgehen.

Als wichtig erwies es sich bei den Rechnungen, daß im Verfeinerungsprozeß bereits die Anfangsparameter sinnvoll gewählt wurden, da sonst falsche Nebenminima eine weitere Verfeinerung eventuell blockieren. Zum besseren Verständnis der geeigneten Wahl von Anfangsparametern seien hier deshalb

die wichtigsten Kennzeichen im Rahmen der 1-dimensionalen Theorie aufgeführt.
Wie aus (A.8) hervorgeht, bedeutet eine kleine Nachfolgewahrscheinlichkeit α und ß, daß die vierte Schicht im Sinne einer hexagonalen Struktur ordnet, d.h. für α,ß$\approx$0.0,0.0 werden vollkommen scharfe hexagonale Reflexe zu erwarten sein, die mit zunehmendem α,ß diffuser werden und (da die Ausbildung kubischer Ordnungsgebiete immer wahrscheinlicher wird) zusätzliche kubische Maxima bedingen (Abb.18). Eine gut ausgebildete kubische Struktur besitzt also ein α,ß-Verhältnis nahe 1.0,1.0.

Wie man weiter den Abbildungen entnimmt, bedingt die Abnahme einer der geordneten Strukturen automatisch das Auftreten von Fehlordnung zwischen den Reflexen. Diese Fehlordnung erreicht ihr Maximum selbstverständlich dann, wenn keine der beiden Strukturen bevorzugt wird, d.h. bei einer Nachfolgewahrscheinlichkeit von 0.5,0.5.
Von struktureller Bedeutung ist der Parameter φ, der die Lage zusätzlicher Hauptmaxima kennzeichnet. In einer 2H/3C-Mischstruktur oder in einer rein kubischen 3C-Struktur beschreibt dieser Parameter die kubischen Reflexe bei l=1/3 und l=2/3. Diese gehen über in Reflexe bei l=1/4 und l=3/4 für die Schichtabfolge ABAC (4H-Struktur) bei Nachfolgewahrscheinlichkeiten von $\alpha \rightarrow 1$ und ß $\rightarrow$ 0. Löst man die charakteristische Gleichung (A.12) nach α und ß, so bekommt man formale Werte für die Nachfolgewahrscheinlichkeiten gemäß Fehlordnungstheorie (s.Anh.B).

Als einzige Zwangsbedingung für die Verfeinerungen wurde x_2 auf einen Wertebereich zwischen 0 und +1, x_3 auf den Wertebereich zwischen -1 und 0 beschränkt, da andernfalls additive Intensitätsüberlagerungen der einzelnen Terme für l=1/2 und l=0 möglich sind.


0.1,0.1
REL. INTENSITAET
6000
4500
3000
1500
0
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT
0.1,0.5
REL. INTENSITAET
3000
1500
0
L-WERT
0.1,0.9
REL. INTENSITAET
1500
0
L-WERT
0.3,0.3
REL. INTENS.
1500
0
L-WERT
0.5,0.5
REL. INTENS.
0
L-WERT

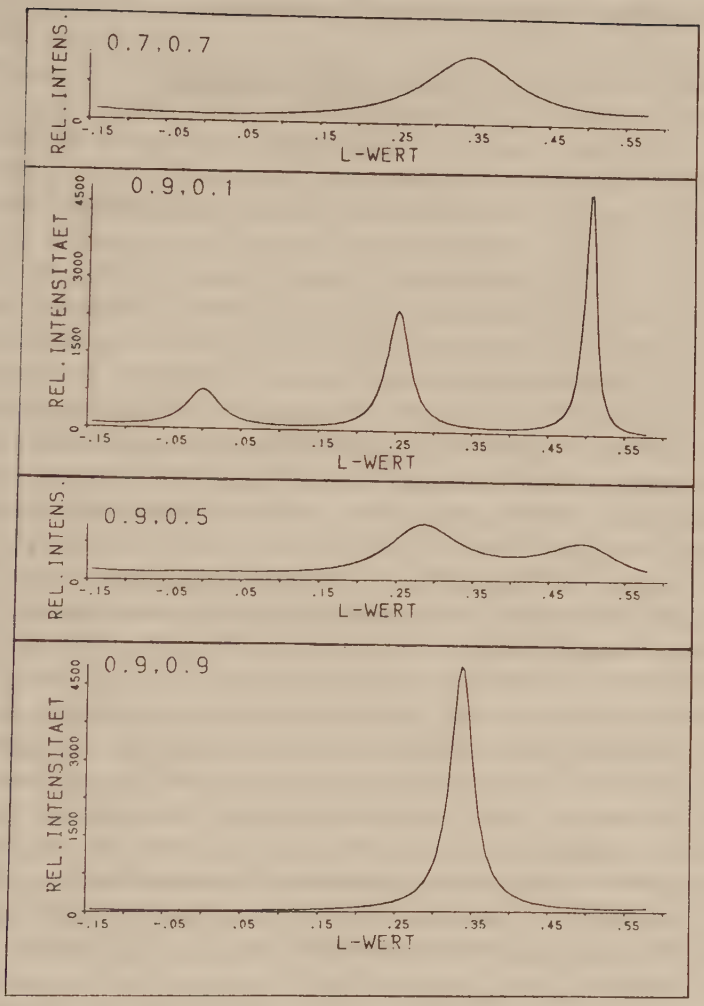


Abb. 18:
Berechnung theoretischer Reflexprofile eines 10.1-Gitterstabes mittels der in /4/ vorgegebenen Parameterwerten für ausgezeichnete Nachfolgewahrscheinlichkeiten (die l-Werte beziehen sich auf eine Elementarzelle mit c=3.12Å).

Als Beurteilungskriterium für die Güte einer Verfeinerung wird allgemein der Residualwert angesehen:

$$R = \frac{\sum_i g_i / Y_i^{obs} - Y_i^{calc} /^2}{\sum_i / Y_i^{obs} /^2} \qquad (6.9)$$

Dabei ist:

g_i: statistisches Gewicht des Meßwertes i: $g_i = 1/Y_i^{obs}$

Y_i^{obs}: gemessener Intensitätswert an Stelle i

Y_i^{calc}: berechneter Intensitätswert für die Stelle i

Im Falle von Verfeinerungen im Rahmen der 1-dimensionalen Fehlordnung, bei denen der mit den Reflexen stark korrelierte Untergrund eine bedeutende Rolle spielt, zeigt es sich, daß dieser R-Wert nicht im gleichen Sinne interpretiert werden kann, wie dies bei Strukturanalysen der Fall ist. Statistische Schwankungen im erwähnten Untergrund und hohe Untergrund- relativ zur Reflexintensität können dabei sehr große R-Werte bedingen, obwohl die Verfeinerung eine zufriedenstellende Anpassung an die Theorie liefert.
Deutlich zeigt sich ein solches Verhalten in zwei Extremfällen: während eine Anpassung bei Aufnahme Nr. 12 von BC10 (Abb.25k) nur die Fehlordnungsmodulation des 10.1-Gitterstabes beschreibt, in Details der Reflexprofile selbst jedoch versagt, ergibt die Verfeinerung einen R-Wert von 6.2%. Demgegenüber liegen die R-Werte bei den Verfeinerungen von BC7 (Abb. 22) mit hinreichend guter Beschreibung von Reflex und Untergrund im Bereich zwischen 10% und 20%.
Der R-Faktor kann deshalb bei Analysen im Rahmen der Fehlordnungstheorie nicht als universelles Maß für die Güte einer Verfeinerung herangezogen werden, er kann aber sehr wohl für vergleichende Betrachtungen innerhalb einer Serie zum Qualitätskriterium werden.
Wie stark der R-Faktor von den statistischen Schwankungen der Untergrundwerte abhängt, wird deutlich im Falle der rein kubischen Fehlordnungsstruktur bei BC9 Nr.1 (Abb. 23): begrenzt man hier die Verfeinerung auf den Bereich um den

kubischen Reflex 10.1/3 auf 0.15<l<0.50 (statt -0.15<l<0.57), so reduziert sich der R-Wert von 29.3% auf 12.8%.
Die generell niedrigen Residualwerte bei Strukturanalysen sind auf solche Begrenzungen (Betrachtung integraler Intensitäten im Braggpunkt) zurückzuführen. Zwar ist es leicht möglich, den Untergrund entsprechend zu glätten und damit wesentlich bessere R-Werte zu erzielen, doch wurde auf eine solche Datenkorrektur bewußt verzichtet.

Um zu zeigen, inwieweit die Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung, wie sie in Abschnitt 6.1.2 skizziert wurde, die im Falle von ZnS auftretenden Fehlordnungsprobleme zu beschreiben vermag, wurden exemplarisch einige Meßreihen fotometrierter Röntgenfilme ausgewertet:
a) BC5 wurde ab 1223K sukzessive bis weit in den hexagonalen Stabilitätsbereich (1423K) hochgeheizt, wobei die kubische Phase stabil bleibt.
b) BC7 zeigt einen Kristall, der trotz direkten Hochheizens von Raumtemperatur auf 1373K ebenfalls die kubische Struktur beibehält, daneben jedoch Reflexe einer neu hinzutretenden 6-Schicht-Polytypie zeigt.
c) BC9 bildet bei direktem Aufheizen auf 1473K die hexagonale Phase aus und behält diese bei anschließend sukzessivem Abkühlen bis auf Raumtemperatur bei.
d) Bei BC10 handelt es sich um den bereits ausführlich beschriebenen Kristall, der im Temperaturbereich zwischen 1173K und 1398K Wechseltemperungen unterworfen war.
Starke Untergrundschwankungen auf einzelnen Aufnahmen, die sich besonders in den Flanken der Grundstrukturreflexe bemerkbar machen, täuschen Reflexe vor und könnten noch zusätzliche Polytypen vermuten lassen. Genaue Analysen der Filme geben allerdings keine Hinweise auf weitere Strukturen, so daß derartige Abweichungen als Inhomogenitäten in der kristallinen Streuung, in der Filmschwärzung oder bei der optischen Registrierung mittels Mikrodensitometer anzusehen sind.

Tab. 3:

Kristall ZnSBC5 - Verfeinerung nach der Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung (exemplarische Rechnungen: Nr.8 sowohl mit zusätzlicher als auch ohne inkohärente Überlagerung einer Gaußfunktion)

Nr.	3	4	6	8	8
Temp. (K)	1273	1323	1373	1423	1423
ς	.891(4)	.890(5)	.864(4)	.897(5)	.790(3)
φ	2.102(5)	2.101(5)	2.091(5)	2.108(5)	2.077(2)
SKS1	.043(2)	.022(1)	.061(2)	.020(1)	.026(2)
SKA	.055(5)	.011(3)	.040(6)	.027(3)	.032(3)
Gaußfunktionen:[1]					
y_{max}					1121(131)
FWHM					.025(3)
I_{max}					.337(1)
R-Wert	35.7	34.6	24.5	35.2	34.0
α	.93(11)	.93(11)	.91(8)	.93(12)	.86(4)
β	.90(1)	.89(1)	.87(1)	.90(1)	.81(1)

1) aufgeführt sind nur die Gaußfunktionen, die den Braggmaxima gemäß Fehlordnungstheorie überlagert wurden.

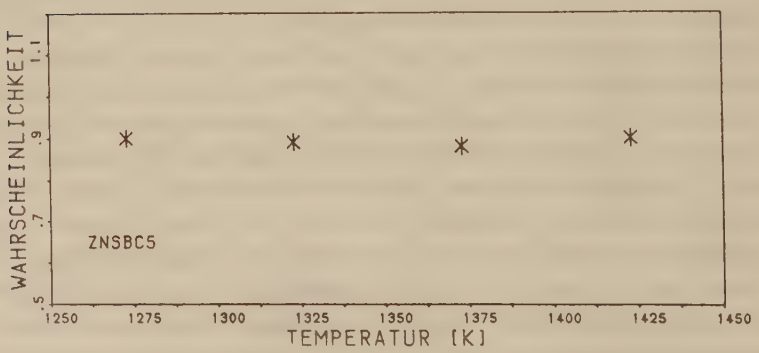
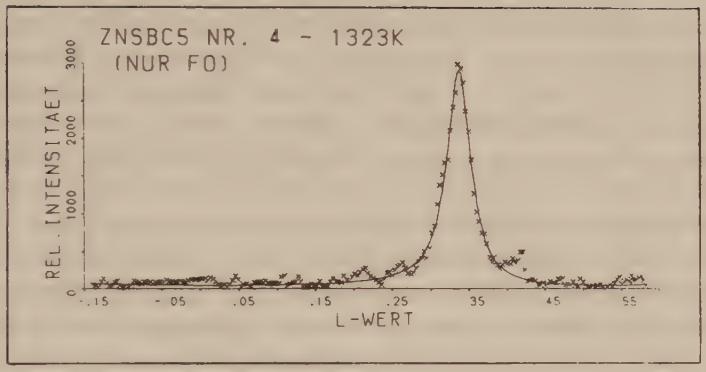


Abb. 19:
ZnSBC5 - Wahrscheinlichkeiten w_k als Funktion der Temperatur

(a)



(b)

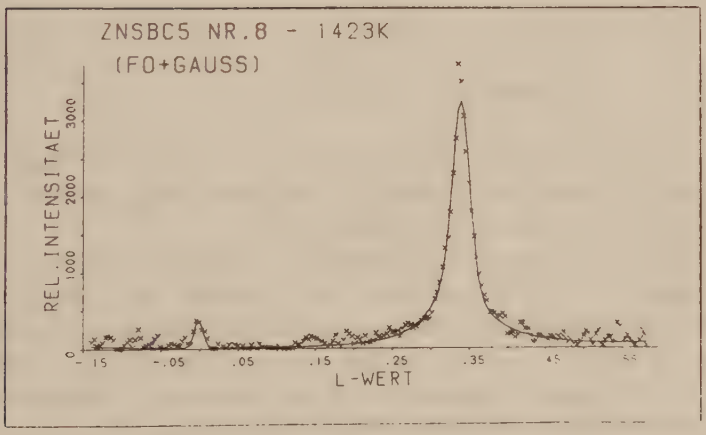


Abb. 20:
ZnSBC5 - Verfeinerung nach der Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung, gezeigt am 10.1-Gitterstab ausgewählter Aufnahmen (— =berechnete Intensität, x=gemessene Intensität).

a) Kristall BC5 (Abbn.19,20 und Tab.3)

Die kubische Tieftemperaturphase mit zusätzlichen Reflexen einer 10H-Polytypie bleibt bei kontinuierlichem Hochheizen bis auf 1423K stabil. Diese Stabilität spiegelt sich in der formalen Nachfolgewahrscheinlichkeit wider, die über den gesamten Meßbereich hinweg keine signifikante Änderung zeigt.
Mit zunehmender Temperatur wird die Anpassung an nur eine Fehlordnungsfunktion immer schlechter. Dabei erweist sich bei höheren Temperaturen die additive Überlagerung eines kubischen Parametersatzes mit Gaußfunktionen für die hexagonale Streuintensität als bestmögliche quantitative Beschreibung des Experimentes. Trotzdem weiterbestehende Intensitätsdiskrepanzen deuten aber darauf hin, daß die innerkristalline Struktur komplizierter ist, als es in diesem einfachen Überlagerungsmodell angenommen wurde.
Zur Bestimmung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten wird auf Anhang B verwiesen.

b) Kristall BC7 (Abbn.21,22 und Tab.4)

Der bei Raumtemperatur vorliegenden rein kubischen Phase mit geringer Fehlordnung überlagert sich bei direktem Aufheizen auf 1373K ein 6-Schicht-Polytyp.
Während die Aufnahmen bei höheren Temperaturen sowohl im Reflexprofil, in Reflexhöhe und -breite als auch in der Beschreibung des Untergrunds voll zufriedenstellende Ergebnisse bringen, zeigt sich bei Raumtemperatur (Abb. 22a) in den Reflexflanken eine geringfügige Abweichung beobachteter von gerechneter Intensität (R-Wert: 44.1%!).
Da die Vorgeschichte des Kristalls nicht bekannt ist, können eventuelle thermische Einflüsse bei der Züchtung (und hier besonders beim Abkühlen auf Raumtemperatur) nicht beurteilt werden. Es ist durchaus möglich, daß sich bei der Kristallzüchtung Kristallbereiche ausbilden, die strukturell verschiedene Eigenschaften (unterschiedliche Versetzungsdichten, Restkeime weiterer Strukturen, unterschiedliche Fehl-

ordnungsgrade etc.) aufweisen. Solche Kristallbereiche entziehen sich selbstverständlich der Beschreibung im herangezogenen Modell. Beim Aufheizen in den vorliegenden Meßreihen scheint sich dann erst allmählich ein entsprechendes Gleichgewicht einzustellen.
Der R-Wert von 10-20%, der bei den Verfeinerungen bis zu 1273K erreicht wird, verschlechtert sich bei weiterem Abkühlen. Mitverantwortlich dafür sind die polytypen Reflexe, die sich vorher an Gaußfunktionen anpassen ließen, dann jedoch so schwach werden, daß eine Anpassung an ein Profil nicht mehr möglich ist: die gestreuten Intensitäten gehen damit verstärkt als Abweichung vom theoretisch errechneten Untergrundwert in die Verfeinerung ein.

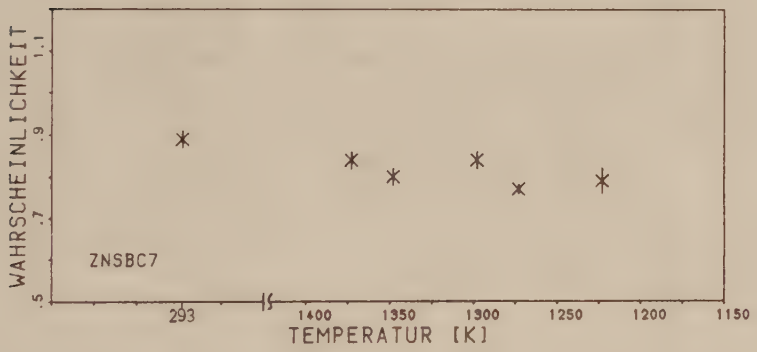
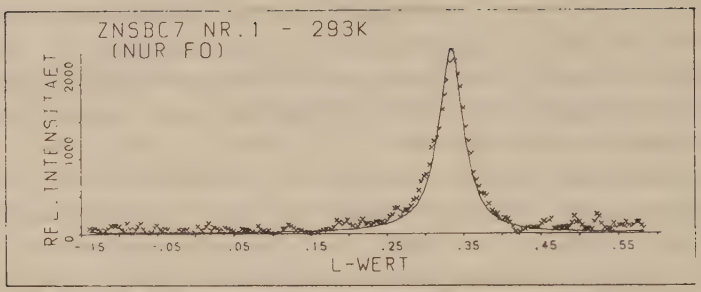
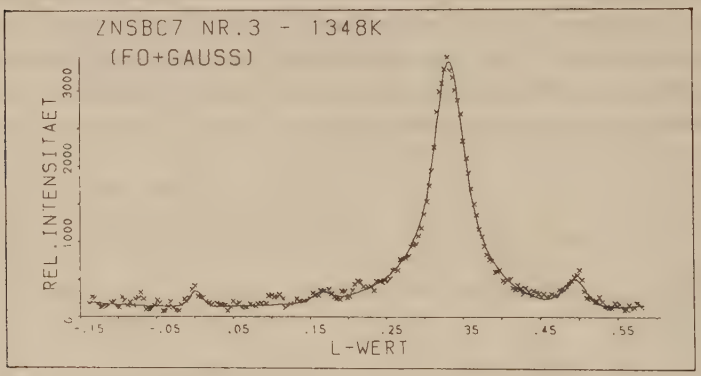


Abb. 21:
ZnSBC7 - Wahrscheinlichkeiten w_k als Funktion der Temperatur.

(a)



(b)



(c)

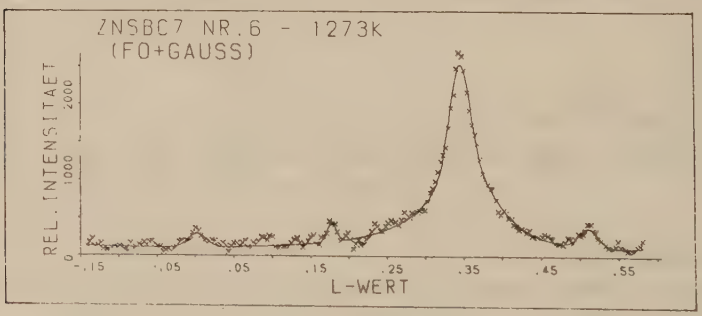


Abb. 22:

ZnSBC7 - Verfeinerung nach Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung; 10.1-Gitterstab ausgewählter Aufnahmen.

Tab.4:

Kristall: ZnSBC?

Verfeinerung nach der Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung (nur kubische Terme verfeinert)

Aufgeführt sind mit Ausnahme eines Vergleichsbeispiels (Nr.?) nur die zusätzlich mit Gaußfunktionen berechneten Werte; die errechneten Nachfolgewahrscheinlichkeiten liegen bei Rechnung mit und ohne Gaußüberlagerung im Rahmen der jeweils bestimmten Standardabweichung.

Nr.	1	2		3	5	6	7
Temp. (K)	293	1373		1348	1098	1273	1223
β	.888(6)	.853(2)	.852(3)	.765(5)	.812(4)	.723(8)	.755(10)
φ	2.085(7)	2.096(2)	2.085(3)	2.088(7)	2.048(5)	2.215(11)	1.956(20)
SKS1	.037(3)	.094(2)	.095(2)	.136(4)	.092(2)	.122(4)	.029(2)
SKA	.019(7)	.038(4)	.044(4)	.052(7)	.086(6)	.021(6)	.052(4)
Gaußfunktionen:[1]							
y_{max}			1050(57)	1298(84)	1086(67)	1266(83)	1264(78)
FWHM			.037(2)	.033(2)	.034(2)	.029(2)	.034(2)
l_{max}			.337(1)	.330(1)	.340(1)	.343(1)	.338(1)
R-Wert	44.1	11.4	10.8	13.4	12.1	16.6	31.5
α	.93(12)	.90(6)	.88(5)	.85(4)	.88(5)	.82(3)	.83(6)
β	.89(1)	.86(1)	.83(1)	.79(1)	.83(1)	.76(1)	.78(2)

1) aufgeführt sind nur die Gaußfunktionen, die den Braggmaxima gemäß Fehlordnungstheorie überlagert wurden.

c) Kristall BC 9 (Abbn.23 und Tab. 5)

Bei BC9 ist eine alleinige Beschreibung mittels 1-dimensionaler Fehlordnungstheorie weder im Falle der anfänglich existierenden kubischen, noch der später sich ausbildenden hexagonalen Struktur ausreichend.
Auf Gitterstäben in höheren Glanzwinkelbereichen ist zu erkennen, daß zwei deutliche getrennte Streuphänomene existieren: eine modulierte Fehlordnungsstruktur und eine Struktur, die durch scharfe Reflexe an den Stellen kubischer bzw. hexagonaler Hauptmaxima gekennzeichnet ist. Berücksichtigt wurde ein solches Verhalten, indem der Intensität der Fehlordnungsstreuung (beschrieben durch die gekoppelten Lorentzprofile im Rahmen der 1-dimensionalen Fehlordnungstheorie) die Intensität aus einer geordneten Phase mittels Gaußprofilen additiv (Annahme unabhängiger Strukturbereiche) überlagert wurde.

Ausgehend von einer kubischen Struktur des Kristalls (ß=0.86(2)) bildet sich nach direktem Aufheizen auf 1473K eine hexagonale 2H-Struktur, die gekennzeichnet ist durch scharfe, intensitätsstarke Reflexe, die sich nicht im Rahmen der Fehlordnungstheorie beschreiben lassen (Anpassung mittels Gaußfunktionen).
Diese scharfen Reflexe werden bei stufenweisem Abkühlen mit zunehmender Meßzeit diffuser, wobei ab 1123K (Nr.7) wiederum eine Beschreibung im Rahmen der Fehlordnungstheorie möglich wird, allerdings nur mit oben erwähnter zusätzlicher inkohärenter Überlagerung.

Die Ursache zweier Maxima an den Flanken des hexagonalen Reflexes 10.0 ist dabei ungeklärt, sie könnte jedoch dem parallellaufenden Kristallzerfall zuzuschreiben sein (dabei treten am geometrischen Ort hexagonaler Pulverlinien einzelne Reflexe als Resultat der Streuung von Einzelkristalliten auf): eine polytype Struktur ist für diese Streuung nicht verantwortlich zu machen.

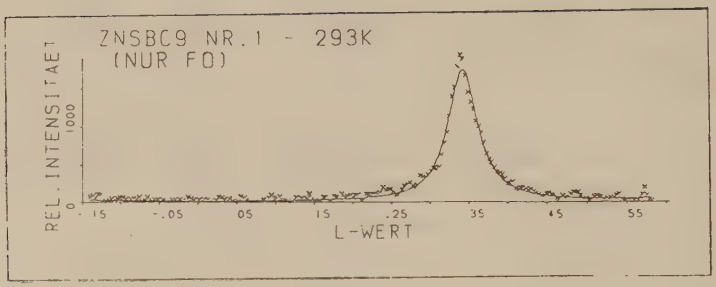
Tab. 5:
Kristall: ZnSBC9

Verfeinerung nach der Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung

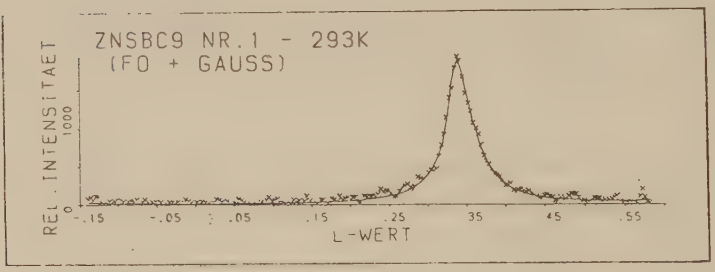
Nr.	1	7	8	9	10	11	13	14	15
Temp.(K)	293	1173	1123	1073	1023	973	773	673	293
δ	.848(12)								
φ	2.141(9)								
SKS1	.042(2)								
SKA	.038(4)								
SH2		.025(2)	.033(1)	.033(2)	.013(1)	.050(2)	.003(1)	.005(1)	.010(1)
SH3		.016(2)	.044(2)	.021(2)	.013(1)	.059(3)	.008(1)	.013(2)	.017(3)
x_2		.787(13)	.848(5)	.852(6)	.907(4)	.811(6)	.941(7)	.937(9)	.926(5)
x_3		-.909(12)	-.903(4)	-.944(4)	-.951(3)	-.912(3)	-.959(4)	-.932(12)	-.943(6)
Gaußfunktionen:[1]									
y_{max}	490(186)	2242(74)	1619(61)	997(71)	1564(64)	1356(747)	1496(103)	2601(210)	1460(77)
FWHM	.016(5)	.057(01)	.058(2)	.048(2)	.051(13)	.060(2)	.045(1)	.037(1)	.094(3)
l_{max}	.334(2)	.502(01)	.494(2)	.502(1)	.508(1)	.501(1)	.502(1)	.508(1)	.512(2)
y_{max}		453(182)	342(150)	363(98)	446(398)	373(166)	932(69)	1197(105)	882(119)
FWHM		.025(5)	.017(6)	.048(12)	.044(14)	.014(7)	.084(3)	.081(3)	.028(4)
l_{max}		.004(2)	.008(3)	-.014(5)	-.027(6)	-.001(4)	.006(2)	.011(1)	-.025(2)
R-Wert	29.3	19.8	14.5	21.3	18.9	16.4	20.9	24.6	25.6
α	.90(11)	.14(1)	.11(02)	.10(05)	.06(02)	.13(03)	.04(02)	.06(2)	.06(01)
β	.86(2)	.21(16)	.39(8)	.13(11)	.27(11)	.24(6)	.42(30)	.72(1.12)	.50(27)

1) aufgeführt sind nur die Gaußfunktionen, die den Braggmaxima gemäß Fehlordnungstheorie überlagert wurden.

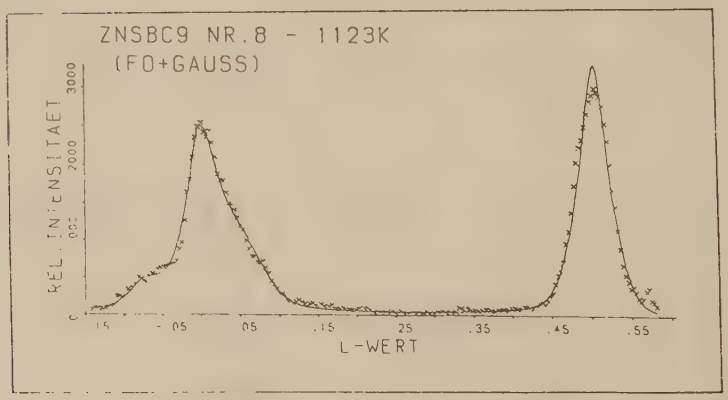
(a)


ZNSBC9 NR.1 - 293K
(NUR FO)
REL.INTENSITAET
0
1000
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

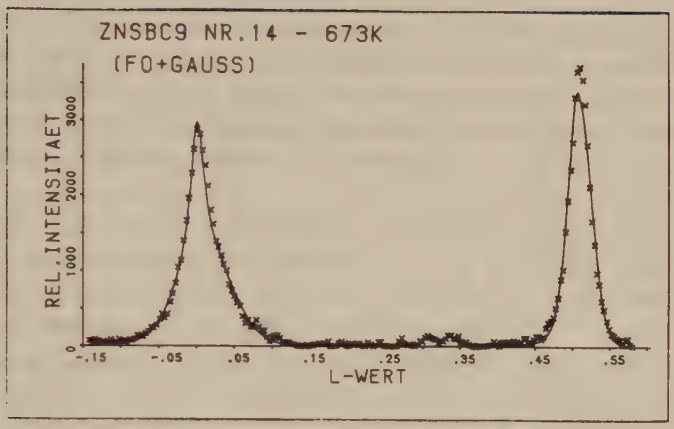
(b)


ZNSBC9 NR.1 - 293K
(FO + GAUSS)
REL.INTENSITAET
0
1000
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

(c)


ZNSBC9 NR.8 - 1123K
(FO+GAUSS)
REL.INTENSITAET
0
2000
3000
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

(d)



(e)

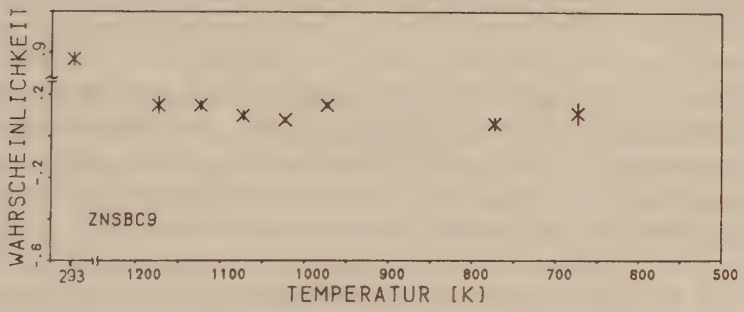


Abb. 23:

ZnSBC9 - Verfeinerung nach der Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung; 10.1-Gitterstab ausgewählter Aufnahmen (a-d) und formal errechnete Wahrscheinlichkeiten w_K der betreffenden Aufnahmeserie als Funktion der Temperatur (e).

d) Kristall BC10 (Abbn. 24, 25 und Tab. 6)

Bei der bei Raumtemperatur eingefrorenen Struktur mit einem extrem hohen Fehlordnungsgrad von 70-80%, eine Folge rascher Abkühlung aus dem Hochtemperaturbereich nach der Kristallzüchtung, lassen sich die auf einem 10.1-Gitterstabes gemessenen Intensitätsverhältnisse zufriedenstellend an das theoretische Fehlordnungsmodell (2-Parameter-Modell) anpassen.

Zusätzlich zur kubischen Grundstruktur tritt ein 4H-Polytyp auf. Prinzipiell ist eine solche 4-Schicht-Polytypie zwar im Rahmen des skizzierten Modells beschreibbar, allerdings nicht in vorliegender Koexistenz von 2-, 3- und 4-Schicht-Struktur. Das 2-Parameter-Modell erlaubt lediglich die Kopplung einer 2H- mit einer 4H- oder mit einer 3C-Struktur (der Lageparameter φ führt dabei auf Eigenwerte, die entweder Reflexe der kubischen oder Reflexe der 4-Schicht-Struktur beschreiben). Aufgrund der in Abschnitt 5 diskutierten Ergebnisse über Polytypie ist eine solche gekoppelte Beschreibung jedoch auch nicht gerechtfertigt: die Bereiche polytyper Strukturen dürften im Sinne der Streuung inkohärent zu den Gebieten sein, in denen die dominierende Struktur (kubisch 3C oder hexagonal 2H) ausgebildet wurde (scharfe Reflexe sitzen auf der diffus modulierten kubisch dominanten Fehlordnungsstruktur auf). Damit sollte eine Beschreibung durch additive Intensitätsüberlagerung den experimentellen Sachverhalt am besten wiedergeben.

Eine solche Überlagerung ist auf zweierlei Art möglich: geht man einerseits davon aus, daß die Gebiete mit polytyper Struktur, vielleicht abgesehen von wenigen Stapelfehlern, im allgemeinen geordnet sind bzw. mißt man deren Fehlordnung aufgrund der geringen Ausdehnung polytyp strukturierter Kristallbereiche auf das gesamte Beugungsbild keinen besonders großen Einfluß bei, wird man mit einer zusätzlichen additiven Überlagerung von Gauß- bzw. Lorentzfunktionen rechnen müssen, betrachtet man andererseits die polytypen Bereiche als Gebiete im Kristall, die selbst stark fehlgeordnet sind und für die, wie für die kristallinen Hauptbe-

bereiche eigene Verteilungsfunktionen im Rahmen der Fehlordnungstheorie anzusetzen sind, dann sind zwei 1-dimensionale Fehlordnungsfunktionen additiv zu überlagern.
Von einer Überlagerung mit einer zusätzlichen Fehlordnungsfunktion wurde abgesehen, da die gefundenen Braggintensitäten für die 4H-Polytypie relativ zu den Hauptintensitäten der kubischen Grundstruktur nur sehr gering, die Reflexe überdies sehr scharf sind. Das läßt darauf schließen, daß die Fehlordnungs-Streuung des polytyp strukturierten Bereiches relativ zur Fehlordnungsstreuung des kristallinen Restgebietes nur sehr gering ist, weshalb eine additive Überlagerung von Lorentzfunktionen als erlaubt erschien, was auch zu sehr zufriedenstellenden Ergebnissen führte.
Abweichend von Formel (6.1) wurde ein unterschiedlicher Term SKS2 eingeführt, der seine physikalische Begründung darin hat, daß die Reflexe in l=1/3 und l=2/3 aus einer Verzwillingung des Kristalls resultieren. Für diese Zwillingsindividuen können dabei verschieden große Kohärenzbereiche angenommen werden. Wie sich allerdings aus den Ergebnissen zeigt, sind die Eichfaktoren in den meisten Fällen im Rahmen der Standardabweichung gleich.

Aufheizen des Kristalles bedingt eine starke Abnahme des anfänglich hohen Fehlordnungsgrades und im weiteren Verlauf des Heizzyklus in zunehmendem Maße auch eine Diskrepanz zwischen gerechneten und gemessenen Intensitäten ($I_{obs} > I_{calc}$) im Reflex 10.1/3: Hinweise darauf, daß eventuell vorher fehlgeordnete Bereiche im kubischen Stabilitätsgebiet in kubische Ordnung übergehen. Die 4H-Polytypie kann ab 1323K nicht mehr gefunden werden, dafür treten bei dieser Temperatur erstmals scharfe hexagonale Reflexe auf. Diese Hochtemperaturphase kann sich im weiteren Verlauf der Aufheizung relativ zur kubischen Phase immer stärker durchsetzen. Wie den Abbn. zu entnehmen ist, ist auch diese hexagonal/kubische Mischstruktur im Übergangsbereich gut mittels des theoretischen Modells der 1-dimensionalen Fehlordnung beschreibbar. Bei höheren Temperaturen werden die

Abweichungen zwischen beobachteten und gerechneten Intensitäten allerdings zunehmend schlechter. Zwar läßt sich auch weiterhin eine zufriedenstellende Anpassung der Modulation auf dem Gitterstab finden, Details werden im Rahmen der angewandten Theorie allerdings nicht mehr erfaßt.

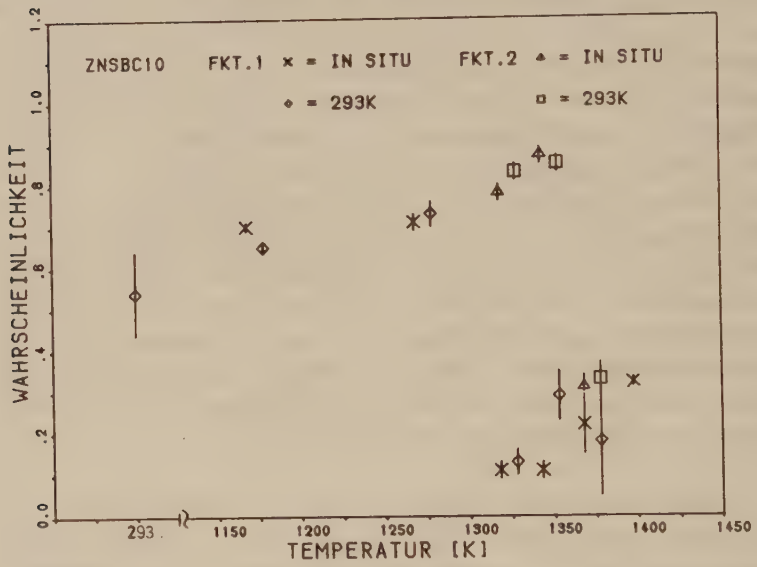


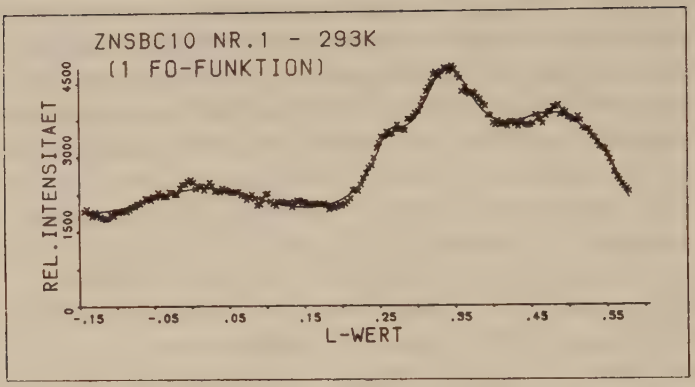
Abb. 24:
ZnSBC10 - Wahrscheinlichkeiten w_k als Funktion der Temperatur (die Werte aus der in-situ-Messung und der Messung bei Raumtemperatur sind symmetrisch zur Temperatur der jeweiligen in-situ-Messung eingetragen).

Die beobachteten Abweichungen von Theorie und Experiment sind dabei nicht von grundsätzlicher Art, sondern sie können bedingt sein durch ein gestörtes thermodynamisches Gleichgewicht im Umwandlungsbereich oder ihre Ursache in bereits früher erwähnten unterschiedlichen Strukturen innerhalb einzelner Kristallbereiche haben (die nach /32,63/ auch makroskopisch bei synthetischen Kristallen beobachtet werden können).

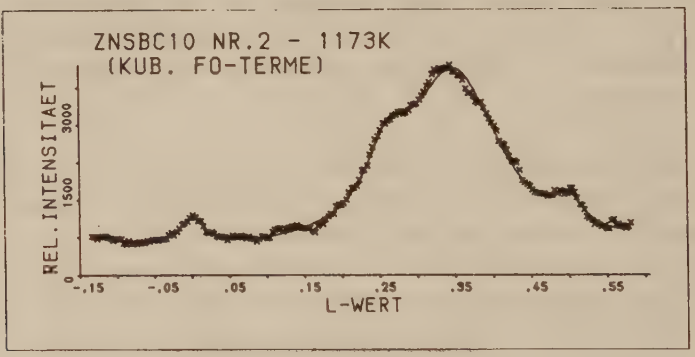
Die nicht völlig zufriedenstellenden Ergebnisse bei der Verfeinerung mittels einer Fehlordnungsfunktion mit zwei kubischen und zwei hexagonalen Eigenwerten führten in einem weiteren Schritt dazu, daß neue zusätzliche Parametersätze gesucht wurden, die bei inkohärenter Überlagerung zu besseren Ergebnissen führen. Inkohärente Überlagerung zweier vollständiger Fehlordnungsfunktionen (2+2 kubische und 2+2 hexagonale Eigenwerte) bedingte in jedem Falle in einer der beiden Funktionen Divergenz derjenigen Eigenwerte, die die intensitätsmäßig untergeordneten Reflexmaxima beschreiben. Die entsprechenden Parameter wurden deshalb in einem weiteren Schritt zu Null gesetzt (2+2 Parameter für die eine und 2+0 Parameter für die zweite Struktur).
Die physikalische Rechtfertigung für ein derartiges Vorgehen ergibt sich aus der Annahme, daß der Kristall aus verschiedenen, im Sinne der Streuung nicht kohärenten Bereichen aufgebaut ist.

Wie den Abbn. 25 zu entnehmen ist, kann damit eine gute Übereinstimmung des beobachteten mit einem gerechneten Intensitätsverlauf erzielt werden. Anhand von Tab.6 erkennt man, daß im Falle der inkohärenten Überlagerungen zweier Funktionen die für die Verfeinerung mit nur einer Fehlordnungsfunktion ermittelten Werte für α und ß im Rahmen der Standardabweichung erhalten bleiben. Die R-Werte sind im allgemeinen signifikant besser.

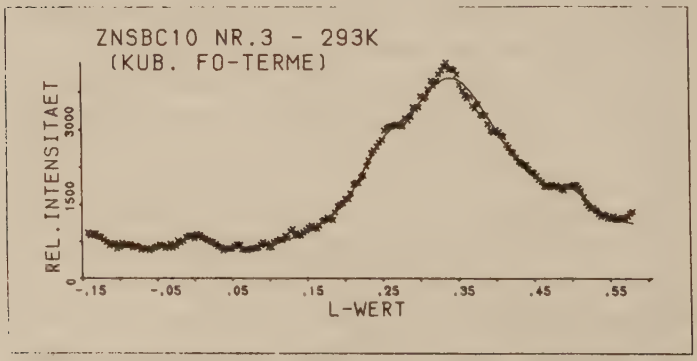
(a)


ZNSBC10 NR.1 - 293K
(1 FO-FUNKTION)
REL.INTENSITAET
4500
3000
1500
0
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

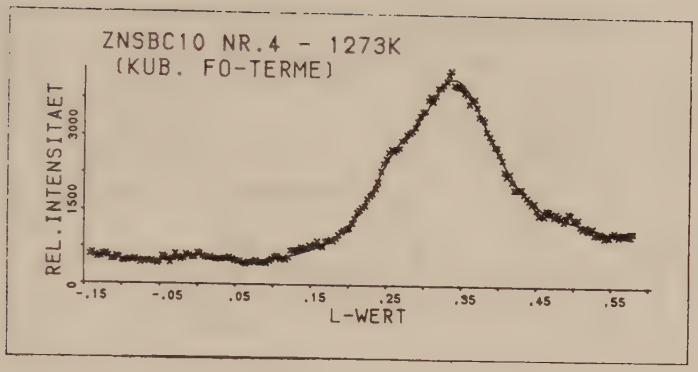
(b)


ZNSBC10 NR.2 - 1173K
(KUB. FO-TERME)
REL.INTENSITAET
3000
1500
0
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

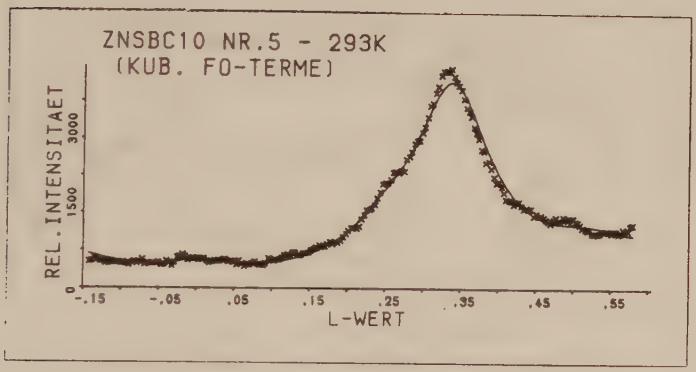
(c)


ZNSBC10 NR.3 - 293K
(KUB. FO-TERME)
REL.INTENSITAET
3000
1500
0
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

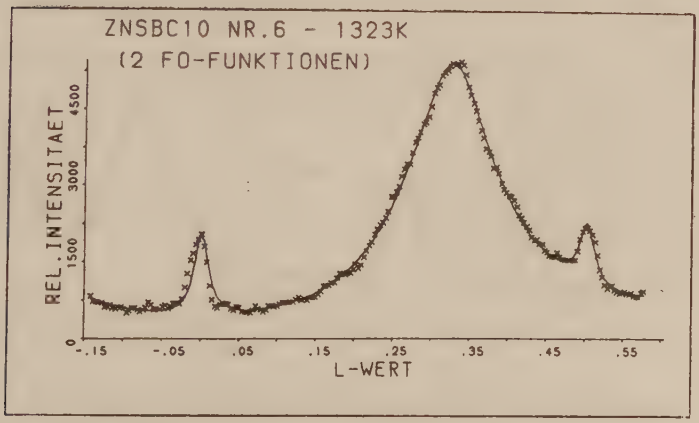
(d)


ZNSBC10 NR.4 - 1273K
(KUB. FO-TERME)
REL.INTENSITAET
0
1500
3000
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

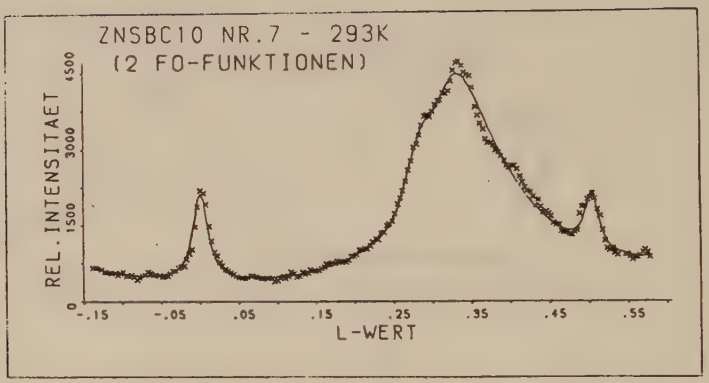
(e)


ZNSBC10 NR.5 - 293K
(KUB. FO-TERME)
REL.INTENSITAET
0
1500
3000
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

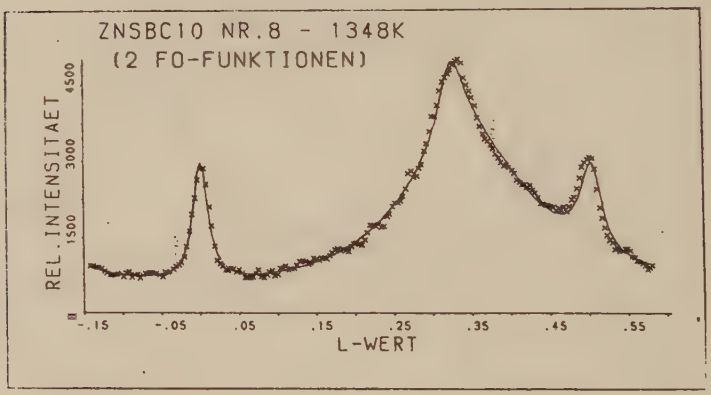
(f)


ZNSBC10 NR.6 - 1323K
(2 FO-FUNKTIONEN)
REL.INTENSITAET
0
1500
3000
4500
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

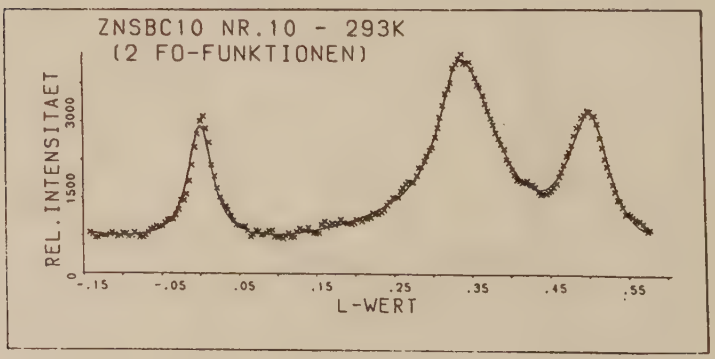
(g)


ZNSBC10 NR.7 - 293K
(2 FO-FUNKTIONEN)
REL.INTENSITAET
0
1500
3000
4500
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

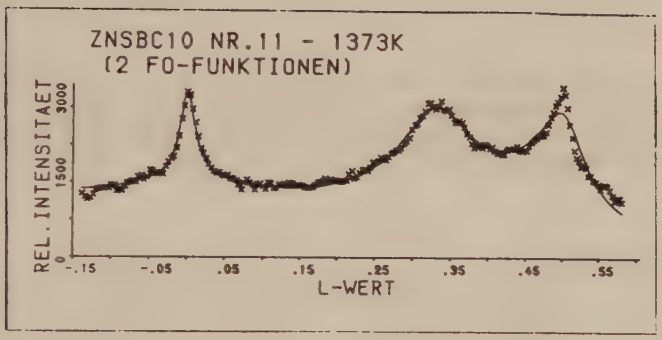
(h)


ZNSBC10 NR.8 - 1348K
(2 FO-FUNKTIONEN)
REL.INTENSITAET
0
1500
3000
4500
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

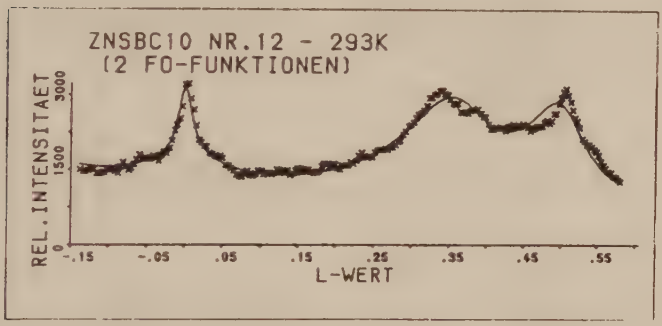
(i)


ZNSBC10 NR.10 - 293K
(2 FO-FUNKTIONEN)
REL.INTENSITAET
0
1500
3000
-.15
-.05
.05
.15
.25
.35
.45
.55
L-WERT

(j)



(k)



(l)

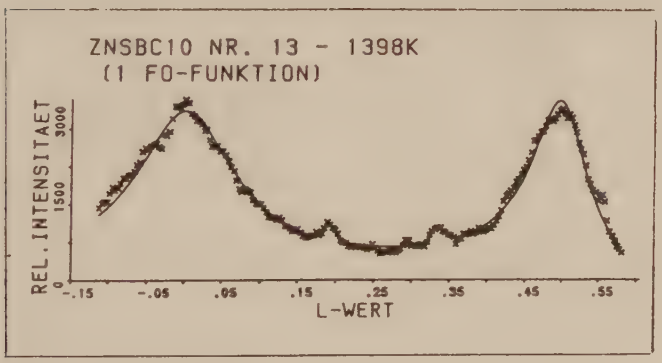


Abb. 25a-l:
ZnSBC10 - Verfeinerung nach der Theorie der 1-dimensionalen Fehlordnung; 10.l-Gitterstab ausgewählter Aufnahmen; zwei Funktionen angepaßt (Meßdaten in Tab.6). Reflexe der 4H-Polytypie (a)-(e) an Lorentzkurven angepaßt.

Tab. 6:

ZnSBC10 - Parametersätze im Least-Square-Verfahren nach Gl. (6.1) ermittelt
Anpassung der 4H-Reflexe durch Lorentzfunktionen (Nr.1 - Nr.5)
ab Nr. 6: I = 1 Fehlordnungsfunktion, II = additive Intensitätsüberlagerung
von 2 Fehlordnungsfunktionen.

Nr.	1	2	3	4	5
Temp.(K)	293	1173	293	1273	293
Fehlordnungsfunktion:					
S	.729(11)	.625(4)	.570(4)	.649(6)	.517(6)
φ	2.148(13)	2.216(7)	2.124(6)	2.133(10)	2.066(7)
SKS1	.552(46)	.594(18)	.874(15)	.599(27)	.954(20)
SKS2	.231(24)	.668(10)	.744(8)	.558(13)	.919(12)
SKA	.063(32)	.263(13)	.542(10)	.431(20)	.655(14)
SH2	.060(10)				
SH3	1.581(87)				
x_2	.657(26)				
x_3	-.538(12)				
α	.30(5)	.69(1)	.66(1)	.71(3)	.74(4)
β	.74(6)	.71(1)	.65(1)	.71(2)	.72(3)
Lorentzfunktionen der 4H-Struktur:					
y_{max}	253(20)	544(30)	344(28)	203(17)	180(27)
FWHM	.162(21)	.039(3)	.038(4)	.062(14)	.076(17)
l_{max}	.055(6)	.000(1)	.000(1)	.003(2)	.004(6)
y_{max}	964(40)	1162(3)	947(32)	973(31)	795(41)
FWHM	.056(3)	.053(1)	.092(4)	.086(4)	.114(9)
l_{max}	.259(2)	.026(05)	.248(2)	.257(1)	.251(4)
y_{max}	808(30)	639(31)	502(29)	352(18)	467(32)
FWHM	.088(7)	.059(3)	.074(6)	.146(17)	.118(16)
l_{max}	.544(2)	.490(6)	.496(2)	.508(4)	.517(4)
R-Wert	2.97	4.32	4.42	4.65	6.70

Nr.	6		7		8	
Temp.(K)	1323		293		1348	
Funktion 1:	I	II	I	II	I	II
ξ	.622(4)	.567(6)	.635(4)	.584(6)	.614(7)	.516(7)
φ	2.022(5)	1.987(9)	2.096(6)	2.121(9)	2.104(9)	2.123(10)
SKS1	.750(20)	.706(18)	.727(20)	.672(18)	.681(36)	.720(25)
SKS2	.803(10)	.692(11)	.597(9)	.550(9)	.719(19)	.833(15)
SKA	.596(16)	.456(16)	.517(16)	.362(15)	.379(30)	.415(18)
SH2	.005(04)	.005(04)	.006(01)	.006(04)	.008(1)	.008(1)
SH3	.018(3)	.016(2)	.015(2)	.012(2)	.108(15)	.049(6)
x_2	.934(4)	.932(4)	.929(4)	.931(4)	.930(4)	.930(3)
x_3	-.927(6)	-.931(6)	-.931(6)	-.937(6)	-.854(10)	-.899(6)
α	.06(1)	.06(1)	.06(1)	.06(1)	.07(1)	.06(1)
β	.59(1)	.53(2)	.65(1)	.61(2)	.61(2)	.53(2)
Funktion 2:						
ξ		.747(8)		.803(7)		.880(7)
φ		2.036(11)		2.017(9)		2.011(8)
SKS1		.061(16)		.046(13)		.041(14)
SKS2		.130(6)		.065(4)		.026(2)
SKA		.200(12)		.183(10)		.084(11)
α		.83(4)		.87(6)		.92(12)
β		.77(1)		.82(1)		.86(1)
R-Wert	6.07	6.05	6.60	5.76	7.70	5.47

Nr.	10		11		12		13
Temp.(K)	293		1373		293		1398
Funktion 1:	I	II	I	II	I	II	I
ξ	.729(5)	.698(7)	.674(19)	.704(15)	.641(20)	.644(23)	---
φ	2.173(6)	2.248(10)	2.243(20)	2.079(27)	2.347(22)	2.271(27)	---
SKS1	.432(28)	.435(24)	.417(68)	.152(50)	.703(84)	.662(92)	---
SKS2	.343(10)	.256(10)	.256(40)	.175(22)	.327(52)	.315(63)	---
SKA	-.011(24)	-.101(23)	-.332(52)	.037(56)	-.290(65)	-.131(44)	---
SH2	.017(1)	.019(1)	.020(2)	.006(1)	.018(2)	.004(1)	.310(7)
SH3	.295(17)	.264(15)	.827(98)	1.003(84)	.637(111)	.429(171)	.602(10)
x_2	.893(4)	.887(3)	.870(8)	.929(6)	.871(8)	.934(6)	.609(6)
x_3	-.802(6)	-.813(5)	-.662(17)	-.408(29)	-.687(20)	-.561(67)	-.749(3)
α	.10(1)	.10(2)	.12(4)	.13(4)	.11(4)	.09(6)	.26(02)
β	.75(2)	.76(2)	.68(5)	.54(5)	.70(5)	.60(8)	.44(2)
Funktion 2:							
ξ		.830(6)					
φ		2.058(7)					
SKS1		.029(12)					
SKS2		.052(3)					
SKA		.153(9)					
SH2				.090(7)		.052(5)	
SH3				.209(9)		.271(11)	
x_2				.517(26)		.632(25)	
x_3				-.789(6)		-.746(7)	
α		.89(7)		.30(1)		.26(1)	
β		.84(1)		.32(6)		.46(8)	
R-Wert	6.19	4.74	7.22	5.95	6.21	5.87	7.53

6.2.3 Zusammenfassung der Fehlordnungsproblematik

Die Verfeinerungen im Rahmen der Theorie zur 1-dimensionalen Fehlordnung (2-Parametermodell) haben ergeben, daß die beobachteten Intensitätsprofile dann zufriedenstellend im Rahmen dieser Theorie beschrieben werden, wenn sich eine strukturelle Phase stabilisiert hat, wohingegen die Beschreibung der Umwandlung im Rahmen dieses Modells nicht in jedem Falle (ZnSBC9) möglich ist.
Verantwortlich für beobachtete Abweichungen von Theorie und Experiment dürfte einmal die Tatsache sein, daß die Theorie nach Jagodzinski nur dann streng gültig ist, wenn die Ausbildung einer Struktur über Keimbildung und anschließendes Kristallwachstum erfolgt (rein statistischer Einbau von Stapelfehlern in die Schichtenabfolge). Die Verhältnisse bei einer Umwandlung sind aber nicht unbedingt vergleichbar mit denen beim Kristallwachstum, besonders dann nicht, wenn die Umwandlung selbst nicht über diesen Mechanismus abläuft. Außerdem spielen als zusätzliche Faktoren sicherlich noch innerkristalline Versetzungen und die dadurch bedingten verschiedenen Streubereiche eine Rolle: für solche Bereiche sind jeweils eigene Verteilungsfunktionen anzusetzen. Metastabile Gebiete, die im Kristall existieren können, sollten gerade im Umwandlungsbereich zu diesem unterschiedlichen Verhalten beitragen. In einem solchen Falle sind quantitative Interpretationen, wie sie in den Abschnitten 6.2.1-6.2.2 trotz aller Vorbehalte versucht wurden, mit Vorsicht zu betrachten.

6.3 Der Phasenübergang im System Sphalerit/Wurtzit

6.3.1 Theorie des Phasenübergangs (allg. Übersicht)

Die thermodynamische Stabilität einer Struktur in einer polymorphen Substanz wird bestimmt durch die bereits an anderer Stelle erwähnte freie Enthalpie

$$G = E - TS + pV \qquad (6.1)$$

Im Übergangsbereich zweier Phasen wird diese freie Enthalpie für beide Phasen gleich: $\Delta G=0$. Sie lässt sich theoretisch[I] nach Methoden der statistischen Mechanik berechnen, praktisch erweist sich das jedoch als extrem schwierig und ließ sich bisher nur in einigen wenigen Fällen exakt durchführen (2-dimensionales Ising-Modell, Onsager /64/ jedoch ohne Berücksichtigung der Schwingungsentropie).

Fehlordnungsprobleme sind sehr häufig mit strukturellen Phasenübergängen verbunden, die entweder kontinuierlich (2. Ordnung) oder diskontinuierlich (1.Ordnung) ablaufen können. Kontinuierliche Übergänge werden dabei oft durch Vorläufereffekte bedingt oder angezeigt.
Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung ist G(T) stetig, während die 1. Ableitungen (innere Energie, Entropie, Volumen) Sprünge zeigen.
Phasenübergänge 2. Ordnung zeigen in ihren zweiten Ableitungen (bspw. Suszeptibilität und spezifische Wärme) Sprünge, während G(T), sowie deren 1. Ableitungen stetig sind.

Eine schematisierende Einteilung in Übergänge 1. bzw. 2. Ordnung ist keinesfalls ausreichend, zumal einerseits der Nachweis eines sprunghaften Übergangs nicht immer leicht zu führen ist, andererseits bei einer allzu pauschalen Betrachtung viele Eigenschaften unberücksichtigt bleiben. Für eine weitergehende Diskussion ist deshalb eine Einteilung, wie sie in Tab.7 gegeben wird, wesentlich sinnvoller.

Tab.7

Klassifizierung von Phasenübergängen (nach Roy /65/) (ΔV: Volumensprung; ΔH: Enthalpiesprung)

		ΔV groß ΔH groß		ΔV=0 ΔH=0				ΔV klein ΔH klein
Struktur	Typ	Rekonstruktiv Änderung in 1.Koordin. 2.Koordin.	Martensitisch	Ordnung - Unordnung Polytypie Substitution Rotation		Displaziv Perro-Para Metall-Halbl. Leiter-Supral.	Änderung in 2.Koordination	Verzerrung Änderung in 1.Koordination
	Mutter-Tochter-Beziehg.	keine	in 2 Dimens. (habit-plane)	Enge Beziehung in drei Dimensionen Symmetriebeziehung				
	Mechanismus	Brechen von Bindungen Umformung dch.Streß Diffusion	Zwillingsbildung Abscherung Kooperat. Bewegungen	Verschiebung einiger Atome oder Atomgruppen in neue Positionen				Verzerrung d. Struktur
	Kinetik	langsam (gehemmt) metastabile Zustände (abschreckbar)		Übergangsverhalten				schnell reversibel (nicht abschreckbar)

Die Ergebnisse bei Zinksulfid zeigen, daß es sich bei den hier vorliegenden Übergängen um Phasenumwandlungen 1.Ordnung handelt, bei denen Volumen- und Enthalpieänderungen auftreten. Aus den weiteren Betrachtungen können deshalb Ordnungs-Unordnungs- und displazive Übergänge ausgeklammert bleiben. Übergänge aufgrund innerkristalliner Verzerrungen, wie sie in der Tabelle rechts aufgeführt werden, sind aufgrund ihres kinetischen Verhaltens ebenfalls nicht in Betracht zu ziehen. Damit bleiben die rekonstruktiven und die martensitischen Übergänge für die vorliegenden Phasenumwandlungen kubisch-hexagonal zu diskutieren.
Beiden Übergängen gemeinsam ist ihre Kinetik, gekennzeichnet durch eine hohe Energiebarriere, die bewirkt, daß Zustände metastabil existieren können und so auch bei Abschreckvorgängen einfrierbar sind. Bedeutende Unterschiede zwischen rekonstruktiven und martensitischen Übergängen gibt es in struktureller Hinsicht: während erstere keinerlei Beziehungen zwischen Mutter- und Tochterphase aufweisen, sind letztere über eine "Habit-Plane", eine kristallographische Ebene, die beiden Strukturen gemeinsam ist, verbunden. Da bei einem martensitischen Übergang Spannungen kaum abgebaut werden ("diffusionslose Umwandlung"), können Scherspannungen parallel zu dieser Habit-Plane zur makroskopischen Gestaltveränderung führen.
Die fehlende Beziehung zwischen Mutter- und Tochterphase bei rekonstruktiven Transformationen ist dadurch erklärbar, daß in diesem Falle die eine Struktur bis auf Reste vollkommen abgebaut wird und die nachfolgende Struktur in völlig anderer struktureller Ordnung ("rekonstruktiv") neu entsteht.

Martensitische Übergänge sind zwar wie die displaziven Übergänge gekennzeichnet durch eine kooperativ-kontinuierliche Bewegung von Atomen aus alten in neue Positionen, doch liegen die Verschiebungsbeträge im Gegensatz zu diesen in der Größenordnung der Zelldimensionen selbst (Bindungen zwischen nächsten Nachbarn werden aufgerissen), die Verschiebungen sind nicht reversibel, bei Rücktransformation erhält man nicht mehr den Ausgangskristall.

Die Umwandlung selbst läuft bei einer bestimmten Temperatur sehr rasch ab, wobei allerdings die Vollständigkeit der Umwandlung vom Grad der Überhitzung bzw. Unterkühlung, nicht jedoch von der Dauer des Temperatureinflusses abhängt. Hysteresen bestimmen dabei einen Umwandlungsbereich, innerhalb dessen die Umwandlungstemperatur liegt.
Wegen athermischen Verhaltens und fehlender Diffusion haben Mutter- und Tochterphase ausgeprägt heterogenen Charakter mit Grenzflächenausbildung, wobei im Gleichgewicht Mutterphase und Keime der Tochterphase zuzüglich einer Anzahl induzierter Baufehler (Versetzungen, Zwillingsbildungen etc.) koexistieren können.

Über die mikroskopischen Vorgänge bei Phasenübergängen 1.Ordnung liegt noch wenig Untersuchungsmaterial vor. Das ist einerseits dadurch bedingt, daß solche Übergänge sehr schwer in Griff zu bekommen sind, weil eine Übergangstemperatur in dem Sinne wie bei Umwandlungen 2.Ordnung nicht existiert und deshalb zeitaufwendige Messungen notwendig sind, um die variablen Temperaturgrenzen einer solchen Umwandlung zu erfassen und weil andererseits viele Einflußgrößen zu oft sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen können.
Wie es trotz der Höhe energetischer Barrieren zur Ausbildung eines kritischen Keims und damit zu einer neuen Struktur kommen kann, wird in einigen Modellvorstellungen zu deuten versucht. Nach Kaufman & Cohen /66/ werden kleine metastabile Kristallgebiete der Hochtemperaturphase durch Fluktuationen zum Wachstum aktiviert (Kondensation von Oberflächenphononen oder keimbildende Wirkungen von Defekten bzw. Defektclustern).
Nach Clapp /67/ führen anharmonische elastische Terme in der freien Energie zu einer drastischen Reduktion der Energieschwelle und initiieren über spannungsbedingte elastische Instabilitäten in ausgezeichneten Kristallgebieten eine martensitische Umwandlung.

6.3.2 Experimentelle Ergebnisse bezüglich Phasenübergang

6.3.2.1 Pulvermessungen

Als Funktion der Temperatur wurden die integralen Intensitäten im Bereich zwischen 1258K und 1313K gemessen (Abbn. 26,27). Dazu wurden die Pulverproben jeweils 8h getempert und durch rasches Abschrecken strukturell eingefroren (zu Namensgebung und bezüglich näherer Einzelheiten im Experiment siehe Abschnitt 4.1).

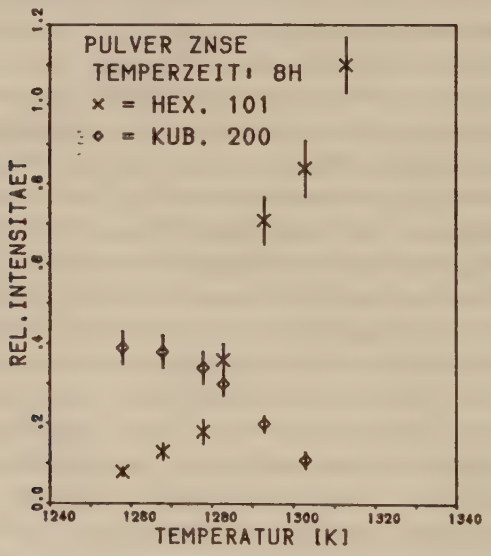


Abb. 26

Mit steigender Temperatur fällt das Intensitätsverhältnis I_k/I_h sowohl bei ZnSA als auch bei ZnSE exponentiell ab (Abb. 27c,d). Hexagonale Reflexe tauchen bei beiden Substanzen zwischen 1243K und 1258K erstmals auf, kubische Gebiete sind in Koexistenz selbst noch bei den hohen Temperaturen von 1313K stabil.

Sowohl unterhalb des Umwandlungsbereichs (1258K) als auch oberhalb des Übergangs kubisch-hexagonal (1313K) läßt sich keine signifikante Änderungen der Intensität in Abhängigkeit von der Temperzeit feststellen (Abbn. 27a,b): die Gebiete mit hexagonaler Struktur können sich nicht weiter vergrößern und kubische Restbereiche bleiben weiterhin bestehen.
Als Funktion der Temperatur allerdings zeigt sich bei ZnSE bereits unterhalb der in der Literatur beschriebenen Umwandlungstemperatur ein leichter Intensitätsanstieg hexagonaler Reflexe (Abb. 26), bis es zwischen 1278K und 1283K zu einem diskontinuierlichen Intensitätssprung kommt, der in Verbindung mit dem Phasenübergang gesehen werden muß.
Die Ursache einer solch starken Zunahme hexagonaler ohne gleichstarke Abnahme kubischer Intensität könnte in einer Ordnungstendenz statistisch fehlgeordneter Gebiete zu suchen sein, die eventuell - wie im Falle des Einkristalls vermutet - direkt in hexagonale Strukturen übergehen. Im kubischen Stabilitätsbereich lassen sich die Profile der Pulverreflexe im Flankenbereich nicht völlig zufriedenstellend an Gaußfunktionen anpassen, was auf eine solche Fehlordnung hindeuten könnte. Eine Zunahme der diffusen Streuung im Reflex 100 zu steigenden θ-Werten konnte nicht beobachtet werden.
Bei den kubischen Restmaxima, die selbst bei 1313K noch beobachtet werden können, ist nicht auszuschließen, daß es sich um Neubildungen im Verlauf der raschen Abkühlung handelt, denn auch bei den Einkristallen gleicher Zusammensetzung zeigt es sich, daß bei Abschreckvorgängen durchaus noch strukturelle Änderungen auftreten können.

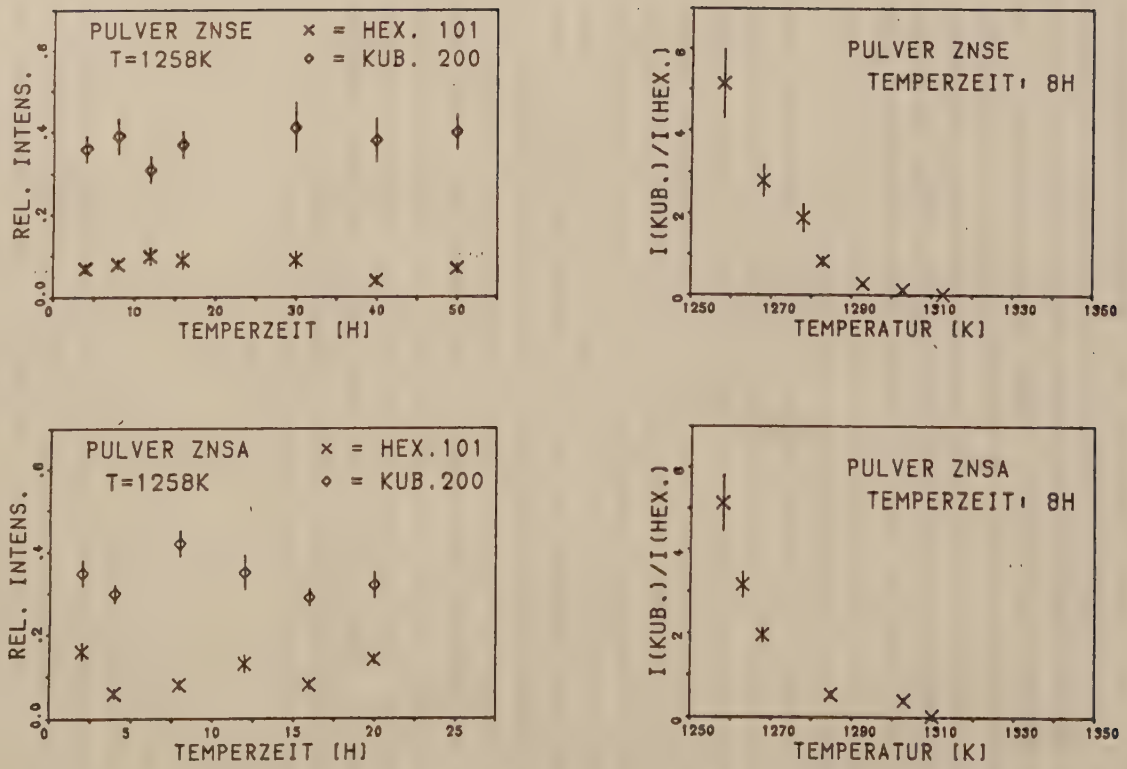


Abb. 27:

Umwandlungsverhalten von ZnS-Pulver bei T=1258K als Funktion der Temperzeit (a,b) und als Funktion der Temperatur (c,d) ermittelt aus den integralen Intensitäten

6.3.2.2 Einkristallmessungen

Wesentliche Ergebnisse der Einkristalluntersuchungen sind zwar bereits in den Abschnitten 5.4 und 6.2 im Rahmen der Polytypie- und Fehlordnungsproblematik behandelt, aufgrund des konzeptionellen Zusammenhangs sollen in vorliegendem Kapitel Einzelheiten, die speziell für die Diskussion des Phasenübergangs von Bedeutung sind, nochmals aufgegriffen werden, ohne auf spezielle Details einzugehen. Zur Durchführung der Experimente siehe Abschnitt 4.2.

6.3.2.2.1 Temperproben (natürliche Kristalle)

Die Einkristalluntersuchungen an Temperproben erlauben zwar keine Analyse der Dynamik des Phasenübergangs, die jeweils 8-stündigen Temperzeiten lassen aber auf die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts schließen, das bei anschließendem Abschrecken der Probe eingefroren werden kann.
Die bei Raumtemperatur völlig fehlordnungsfreien Einkristalle vom Picos d'Europa behalten ihren hohen Ordnungsgrad beim Aufheizen bis 1288K bei. Ab 1293K wird diese Ordnung grundlegend gestört: gleichzeitig in Verbindung mit der Ausbildung einer hexagonalen Grundstruktur (und/oder langperiodischer polytyper Modifikationen) tritt eindimensionalen Fehlordnung auf. Eine rein hexagonale Phase konnte im gesamten untersuchten Temperaturintervall (bis 1473K) nicht gefunden werden.
Zwar läßt sich die Koexistenz kubisch-hexagonal auch als das Resultat der Abkühlung aus dem hexagonalen Stabilitätsbereich und einer damit verbundenen Neubildung kubischer Strukturen interpretieren, aufgrund der Reflexintensitäten würde dies allerdings bedeuten, daß große Kristallbereiche durch den Abschreckvorgang nochmals massiv beeinflußt würden, was im allgemeinen nicht anzunehmen ist und auch in in-situ-Messungen nicht belegt werden kann.

6.3.2.2.2 In-situ-Messungen

Bei den in-situ-Untersuchungen lassen sich die durchgeführten Experimente in drei Hauptgruppen untergliedern:

1) Messungen, bei denen ab einem Temperaturpunkt unterhalb der Phasengrenze zwischen kubischer und hexagonaler Struktur kontinuierlich aufgeheizt wurde, ohne zwischendurch abzukühlen.

2) Messungen mit direktem Aufheizen über den bei Pulver gefundenen Phasenübergangspunkt hinweg.

3) Wechseltemperungen durch Aufheizen und Abkühlen, wobei bei sukzessiver Temperatursteigerung sowohl in-situ als auch bei Raumtemperatur gemessen wird.

Kontinuierliches Hochheizen bedingt nur im Falle der absolut geordneten unverzwillingten Kristalle vom Picos d'Europa eine Phasenumwandlung kubisch-hexagonal (zwischen 1283K und 1293K, aber teilweise auch verzögert erst bei 1335K beobachtet), stets mit gleichzeitigem Auftreten eindimensionaler Fehlordnung verbunden. Der Umwandlung läuft ein, allerdings erst nachträglich einsetzender Zerfall des Kristalls parallel: diskrete Reflexe ordnen sich am geometrischen Ort hexagonaler Pulverlinien. Eine Festkörperreaktion über den Gesamtkristall hinweg ist für den Phasenübergang aufgrund der Intensitätsunterschiede zwischen kubischen und neuen hexagonalen Reflexen auszuschließen, sondern dieser ist viel eher auch hier einem Prozeß zuzuschreiben, der in einzelnen Kristalliten nach mechanischem Bruch des Hauptindividuums abläuft. Die kubische Phase verschwindet dabei jenseits des Umwandlungspunktes in jedem Falle temperatur- oder zeitverzögert.

Da bei den plättchenförmigen natürlichen Kristallen weder die Kristallform noch innerkristalline Strukturpräferenzen eine der kubischen [111]-Achsen auszeichnen, wird die neue hexagonale c-Achse rein statistisch gebildet (Abb. 28a).

Eine strukturelle Umwandlung konnte außerdem sowohl bei synthetischen als auch bei natürlichen Kristallen gefunden werden, wenn diese direkt von Raumtemperatur bis weit in das Stabilitätsgebiet der hexagonalen Phase hochgeheizt wurden. Aufheizen auf 1353K bedingt dabei beim natürlichen Kristall wiederum die Koexistenz kubisch/hexagonal (wobei die kubischen Reflexe systematisch an Intensität verlieren, bis sie völlig verschwunden sind). Im Falle der synthetischen Kristalle hängt das Resultat in entscheidendem Maße von den bereits mehrfach diskutierten inneren Störfeldern des Kristalls ab, eine Voraussage über zu erwartendes Umwandlungsverhalten läßt sich dadurch nicht machen. Ein stark fehlgeordneter Kristall ($\gamma \approx 0.80$, BC8) konnte nach direktem Hochheizen auf 1373K mit kubisch-hexagonaler Mischstruktur gefunden werden (vergleichbare Reflexintensitäten kubisch-hexagonal), während bei einem Kristall mit einem Fehlordnungsgrad von nur 0.18 (BC7) bei direktem Hochheizen auf gleiche Temperatur neben der dominierenden kubischen Grundstruktur lediglich eine intensitätsmäßig stark untergeordnete, also nur auf kleine Kristallbereiche beschränkte, 6-Schicht-Struktur ausgebildet wurde.
Der Fall des stark fehlgeordneten Kristalls ist ein weiterer Hinweis für die bereits in Kapitel 6.2.1 ausgesprochene Vermutung, daß sich - zumindest im Falle schon vorgeprägter Fehlordnung - Ordnungstendenzen zugunsten der neuen Struktur auf Kosten der rein statistischen Stapelabfolge einzustellen scheinen.
Bei kontinuierlichem Abkühlen bis auf Raumtemperatur konnte die hexagonale Struktur als metastabil weiterexistierende Struktur gefunden werden, eine Rückumwandlung hexagonal-kubisch fand nicht statt.

Neben diesen erwähnten Beobachtungen einer Phasenumwandlung kommt es noch im Falle des Kristalls BC10 zur Ausbildung einer hexagonalen Struktur, wie sie im Abschnitt 6.2.3 beschrieben wird.

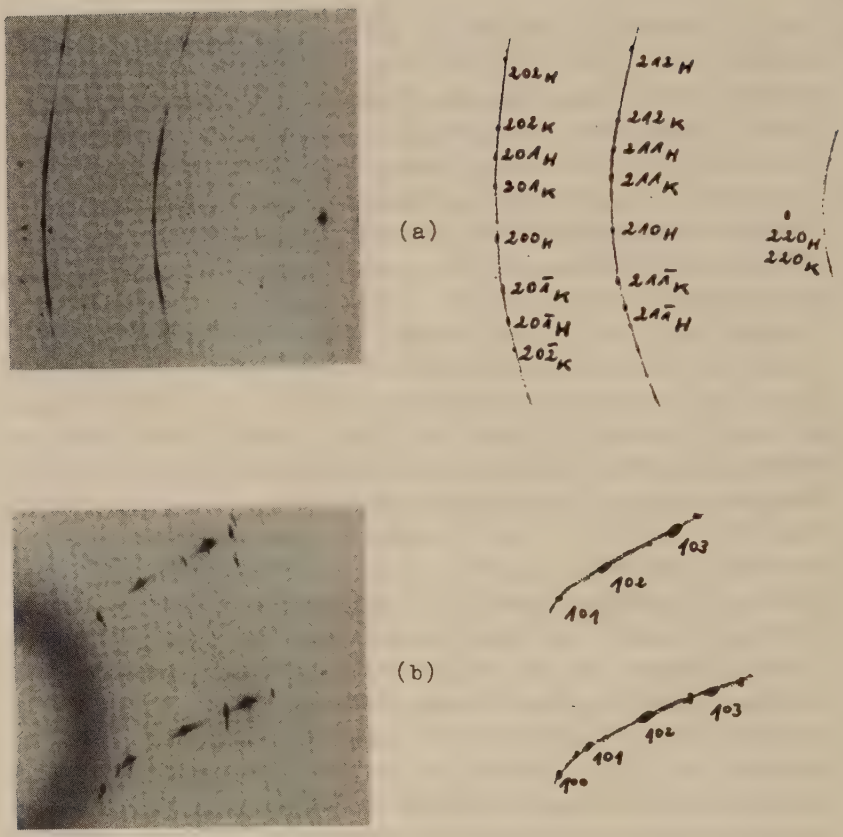


Abb. 28:

Monochromatische Schwenkaufnahmen (CuKα, $\omega = \pm 15°$) um die kubische [111]-Achse; Vergrößerung 1.5:1

(a) Synthetischer Kristall BC10, T=1373K: die bei Raumtemperatur ausgeprägten Vorzugsrichtungen bleiben auch bei hohen Temperaturen dominierend; beginnender Kristallzerfall erkenntlich an schwachen Pulverringen mit diskreten Reflexen. Die Indizes H,K beziehen sich auf die jeweils für die hexagonale bzw. kubische Struktur zugrundegelegte Elementarzelle in hexagonaler Indizierung.

(b) Natürlicher Kristall AC5 bei T=1353 K: zur einjustierten kubischen [111]-Achse äquivalente Achsen sind zu neuen c-Achsen der hexagonalen Hochtemperaturstruktur geworden.

In allen Fällen, in denen ein Übergang kubisch-hexagonal gefunden werden konnte, tritt parallel ein Zerfall des Kristalls auf. Zunehmende Pulverisierung des Kristalls - die Pulverlinien werden kontinuierlich - konnte dabei als Funktion der Meßzeiten verfolgt werden. Dieser Pulverisierungsprozeß wird sicherlich durch den mit der Umwandlung kubisch-hexagonal verbundenen leichten Volumensprung begünstigt.

6.3.3 Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der Phasenübergangstheorien

Die Untersuchungen bezüglich des Phasenübergangs an einem vollkommen geordneten natürlichen (ZnSAC) und einem mäßig bis stark fehlgeordneten synthetischen Kristall (ZnSBC) haben gezeigt, daß ein einheitliches Verhalten bei Annäherung an die Übergangstemperatur nicht gefunden werden kann. Zwar existiert eine Temperaturgrenze (nachweisbar im Pulver) zwischen zwei thermodynamisch stabilen Phasen, doch bei Einkristallen wird eine strukturelle Änderung sehr häufig durch innerkristalline Spannungsfelder beeinflußt (diese können eine Umwandlung behindern, aber auch begünstigen, falls die Möglichkeit besteht, daß sich Versetzungen im Sinne der Umwandlung bewegen können).
Ob der Umwandlungsprozess im Falle von kristallinem Pulver oder bei Einkristallen über Keimwachstum oder eine Festkörperreaktion abläuft, konnte mit den angewandten Röntgenmethoden nicht nachgewiesen werden: die kubischen und hexagonalen Reflexe waren stets im Rahmen der Kameraauflösung scharf (Kohärenzlängen größer als 1000 Å!). Fehlordnungsstreuung wurde in den Pulverdiagrammen ebenfalls nicht eindeutig belegt.

Die skizzierten experimentellen Befunde weisen das Umwandlungsproblem von der kubischen Tief- in die hexagonale Hochtemperaturphase bei ZnS als strukturelle Phasenumwandlung 1.Ordnung aus (in diese Richtung deutet zumindest die beobachtete Umwandlungskinetik). Viele Details lassen sich

dabei im Rahmen einer martensitischen Umwandlung interpretieren (Verschiebungen im atomaren Maßstab der Zelldimensionen, vollständige Umwandlung von der Tieftemperatur- in die Hochtemperaturphase nur bei hohen Temperaturen (1473K; "Überhitzung") spontan über den Gesamtkristall hinweg, Koexistenz von kubischer und hexagonaler Phase).
Ebenfalls interpretierbar im Rahmen dieser Modellvorstellung ist die Beobachtung, daß die Rückbildung der kubischen Ausgangsstruktur bei sukzessivem Abkühlen von 1473K auf Raumtemperatur unterbleibt: die hexagonale Struktur bleibt über den gesamten Temperaturbereich hinweg stabil. Allerdings ist dabei nicht geklärt, ob diese strukturelle Rückbildung lediglich durch die erwähnten inneren Verspannungen unterbunden wird oder ob es sich bei der gesamten Umwandlung um einen irreversiblen Prozeß handelt (beobachtete Teilrückwandlungen in kristallinen Einzelbereichen deuten in diese Richtung).
Daß andererseits der Ausgangskristall nicht mehr so zu erhalten ist, wie es bei einem vollkommen reversiblen Phasenübergang 2. Ordnung zu erwarten wäre, geht aus den experimentellen Befunden hervor (mechanischer Kristallzerfall und Zwillingsbildung). Ein zusätzlicher Hinweis in Richtung eines Phasenübergangs 1.Ordnung ist die Tatsache, daß Vorläufereffekte (Anharmonizität s. Kap. 7) nicht gefunden wurden.

Verzerrungen des Kristalls aufgrund von Spannungsfeldern, die nicht abgebaut werden können ("kinking"), konnten bei ZnS beobachtet werden (s.Abschnitt 5.5). Trotz der vielen experimentellen Beobachtungen, die auf einen martensitischen Übergang hindeuten, ist die Umwandlung zwischen Zinkblende und Wurtzit nicht eindeutig in einen der in Tab.7 aufgeführten Bereiche einzuordnen.

7. Anharmonische Effekte bei Zinksulfid

7.1 Theoretische Grundlagen der Anharmonizität

Das Kristallpotential läßt sich nach den atomaren Verschiebungen in einer Taylorreihe entwickeln /68/:

$$V = V_o + V_1 + V_2 + V_3 + \ldots \tag{7.1}$$

wobei:

V_o = const.

$$V_1 = \sum_{\alpha k l} \left(\frac{\partial V}{\partial u_\alpha(kl)}\right)_o u_\alpha(kl)$$

$$V_2 = 1/2! \sum_{\alpha k l} \sum_{\alpha' k' l'} \left(\frac{\partial V}{\partial u_\alpha(kl)}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial u_{\alpha'}(k'l')}\right) u_\alpha(kl) u_{\alpha'}(k'l')$$

V_3 = 1/3! ....

mit:

- α : kartesische Koordinaten α =1,2,3
- k: Nummer des betreffenden Atoms
- l: Nummer der entsprechenden Elementarzelle
- u_α: Auslenkung der Atome aus Gleichgewichtslage in Richtung α

Dabei wird in harmonischer Näherung die Kraft zwischen Atompaaren im Kristall proportional zu deren Verschiebungen aus den Gleichgewichtslagen angenommen, das bedeutet, daß (7.1) nur bis zur 2.Potenz in u berücksichtigt wird.
In dieser harmonischen Näherung lassen sich physikalische Eigenschaften wie beispielsweise thermische Ausdehnung oder Temperaturabhängigkeit elastischer Konstanten nicht beschreiben. Eine den Erscheinungen am Realkristall besser angepaßte Näherung ist die quasiharmonische Näherung, bei der die Ausdehnung des Kristalls (Grüneisenkonstante) als Funktion der Temperatur in die Betrachtung einbezogen wird (diese Ausdehnung bedingt eine Erniedrigung der Bindungs-

kräfte zwischen den Atomen und damit eine Abnahme der Schwingungsfrequenzen der Normalmoden). Die Entwicklung des Potentials nach der Verschiebung $\underline{u}$ wird auch hier nach dem quadratischen Term abgebrochen.

Was im Falle des ZnS einen Übergang auf Terme höherer Ordnung nötig macht, ist die Tatsache, daß in der vorliegenden Struktur vom Diamanttyp die Atome der einen Sorte (z.B. Zn) von den Atomen der anderen Sorte (S) in tetraedrischer Konfiguration umgeben sind. Durch diese Umgebung wird das isotrope Potential gestört, anisotrope Schwingungsanteile der Atome führen dazu, daß Glieder höherer Ordnung im Potentialansatz mitzuführen sind, was auf eine Modifizierung des Temperaturfaktors in der Intensitätsgleichung im Streufall führt.

Eine einfachere Behandlung des Streuproblems erreicht man, wenn man (7.1) durch ein Potential "isolierter Atome" ersetzt. Dabei wird das Potential $V(\underline{u})$ eines herausgegriffenen Atoms unter der Annahme betrachtet, daß seine Nachbaratome festbleiben. Der Temperaturfaktor $T_k(\underline{Q})$ ergibt sich damit in harmonischer Näherung zu

$$T_k^h(\underline{Q}) = \exp\left[-1/2\langle(\underline{Q}\underline{u}(k))^2\rangle\right] \tag{7.2}$$

mit $/\underline{Q}/=4\pi\sin\theta/\lambda$.

Der Sachverhalt läßt sich formal einfacher beschreiben, wenn man einen quadratischen Term als Tensor 2. Ranges allgemein definiert zu:

$$\begin{aligned} f_2(\underline{x}) &= f_2(x_1,x_2,x_3) \\ &= a_{11}x_1^2+a_{22}x_2^2+a_{33}x_3^2+2a_{12}x_1x_2+2a_{13}x_1x_3+2a_{23}x_2x_3 \end{aligned}$$

Damit läßt sich (7.2) ausdrücken als $T_k^h(\underline{Q})=\exp\left[-f_2(\underline{Q})\right]$. Die in anharmonischer Näherung mitzuführenden Glieder lassen sich dementsprechend als Tensoren 3. und 4. Ranges schreiben und sollen hier nachfolgend als $f_3(\underline{Q})$ und $f_4(\underline{Q})$ bezeichnet werden. Damit gilt für den anharmonischen Temperaturfaktor:

$$T_k(\underline{Q}) = \exp\left[-(f_2(\underline{Q}) + f_3(\underline{Q}) + f_4(\underline{Q}))\right]$$
$$= T^h(\underline{Q})\exp\left[f_3(\underline{Q}) + f_4(\underline{Q})\right] \qquad (7.3)$$

mit $T^h(\underline{Q})$ als harmonischer Temperaturfaktor.
Für das Kristallpotential gilt analog:

$$V(\underline{u}) = V_o + f_2(\underline{u}) + f_3(\underline{u}) + f_4(\underline{u}) + ... \qquad (7.4)$$

Der Temperaturfaktor für Atome in derartigen Potentialen ergibt sich zu

$$T(\underline{Q}) = \langle\exp(i\underline{Q}\underline{u})\rangle$$
$$= \frac{\int\exp\left[-V(\underline{u})/k_BT\right]\exp\left[i\underline{Q}\underline{u}\right]d^3\underline{u}}{\int\exp\left[-V(\underline{u})/k_BT\right]d^3\underline{u}} \qquad (7.5)$$

Unter Symmetrieeinschränkungen nehmen die Funktionen $f_i(\underline{u})$ (i=2-4) bestimmte Formen an:

a) Quadratische Terme $f_2(\underline{u})$:
Für ein Atom auf einem Platz kubischer Symmetrie gilt

$$f_2(\underline{u}) = 1/2\,\alpha_k(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) = 1/2\,\alpha_k u^2 \qquad (7.6)$$

α_k: isotrope Kraftkonstanten ($= 8\pi^2 k_BT/B_k$)

Dieser Term beschreibt die harmonische, isotrope Verschiebung.

b) Anharmonische Terme 3. Ordnung $f_3(\underline{u})$:
Sie sind zu berücksichtigen, wenn die Punktlage kein Symmetriezentrum besitzt (z.B. $\bar{4}3m$ bei ZnS):

$$f_3(\underline{u}) = \beta_k u_1u_2u_3 \qquad (7.7)$$

Dieser Term beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in den vier Richtungen [111].

c) Anharmonische Terme 4. Ordnung $f_4(\underline{u})$:
Sie sind bei Zinksulfid ohne Bedeutung, da sie im wesentlichen Potentialverhältnisse bei Achterkoordination beschreiben.

Dies führt unter Ausschluß der quartären Terme zum allgemeinen Potentialansatz

$$V_k(\underline{u}) = V_{ok} + 1/2\ \alpha_k(u_1^2+u_2^2+u_3^2) + \beta_k u_1u_2u_3 \tag{7.8}$$

der sich im Falle der Zinkblendestruktur reduziert zu

$$V_k(\underline{u}) = V_{ok} + 1/2\ \alpha_k u^2 + \beta_k u_1u_2u_3 \tag{7.9}$$

Dawson /69/ behandelte das Problem der Anharmonizität mittels eines Formalismus, der eine bestmögliche Interpretation der Experimente erlaubte ("Dawson-Strukturfaktor-Formalismus"):

$$F(\underline{Q}) = \sum b_k T_k(\underline{Q}) \exp\left[\, i\underline{Q}\underline{r}(k)\,\right] \tag{7.10}$$

mit

$F(\underline{Q})$: gestreute Amplitude an der Stelle $\underline{Q}$ $(=2\pi\underline{H})$ des reziproken Raumes,
b_k: Streulänge des Atoms k im Neutronenfall,
$\underline{r}(k)$: Mittlere Lage des Atoms k in der Elementarzelle.

Aufgrund von theoretischen Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, läßt sich zeigen, daß der Temperaturfaktor $T_k(\underline{Q})$ eines Atoms k die Fouriertransformierte seiner Wahrscheinlichkeitsdichte $p_k(\underline{u})$ ist. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte läßt sich zerlegen in einen symmetrischen und einen asymmetrischen Anteil, die bei Transformation in den reziproken Raum übergehen in die Ausdrücke

$$T_k(\underline{Q}) = T_{c,k}(\underline{Q}) + iT_{a,k}(\underline{Q}) \tag{7.11}$$

Setzt man (7.11) in (7.10) ein, so erhält man folgenden Ausdruck für den Strukturfaktor:

$$F(\underline{Q}) = \sum b_k(T_{c,k}(\underline{Q}) + iT_{a,k}(\underline{Q}))\exp[\,i\underline{Q}\underline{r}_k\,] \tag{7.12}$$

wobei sich die beiden Temperaturfaktoranteile bestimmen zu:

$$\begin{aligned} T_{c,k} &= \exp[\,-1/2\ Q^2\langle u^2\rangle\,] \\ &= \exp[\,-Q^2 k_B T/2\alpha_k\,] \\ &= \exp[\,-B_k c_s\,] \end{aligned} \tag{7.13a}$$

$$\text{mit } c_s = \sin^2\theta / \lambda^2$$

als isotroper Temperaturfaktor und

$$T_{a,k} = \exp[\,-B_k c_s\,]\,\beta_k \tag{7.13b}$$

als anisotroper Korrekturterm.

Eine Analyse der Exponentialterme in (7.13) führt zu Auswahlregeln für die einzelnen Reflexe hkl unter Vernachlässigung quadratisch anharmonischer Terme:

a) h+k+l = 4n bzw. 4n+2:

$$I(Q) = 16\left\{b_{Zn}\exp[\,-B_{Zn}c_s\,] + b_S\exp[\,-B_S c_s\,]\right\}^2 \tag{7.14}$$

b) $h+k+l = 4n\pm1$:

$$I(Q) = 16\{b_{Zn}^2 \exp[-2B_{Zn}c_s] + b_S^2 \exp[-2B_S c_s] \mp 2b_{Zn}b_S(\exp[-B_{Zn}c_s]\exp[-B_S c_s]\,\gamma_S - \exp[-B_S c_s]\exp[-B_{Zn}c_s]\,\gamma_{Zn})\} \qquad (7.15)$$

Dabei sind

$$\gamma_S = (k_B T)^2 (2\pi/a_o)^3 hkl(\beta_S/\alpha_S^3) = \gamma_S B_S^3 hkl/64\pi^3 k_B T a_o^3$$

und

$$\gamma_{Zn} = (k_B T)^2 (2\pi/a_o)^3 hkl(\beta_{Zn}/\alpha_{Zn}^3)$$

γ_S und γ_{Zn} beschreiben als Parameter direkt die Anharmonizität eines Kristalls. Die anharmonischen Beiträge zur Intensität (3. Term in (7.15)) machen sich also nur bei Reflexen mit $h+k+l=4n\pm1$ bemerkbar, die einen alternierend positiven und negativen Beitrag liefern:

$$(\Delta I)_a = \mp 32 b_{Zn} b_S T_{Zn} T_S hkl\beta \qquad (7.16)$$

mit:

$$T_k = \exp[-B_k c_s]$$
$$\beta = (k_B T)^2 (2\pi/a_o)^3 (\beta_S/\alpha_S^3 - \beta_{Zn}/\alpha_{Zn}^3)$$

7.2 Durchführung der Messungen

Die Messungen zur Anharmonizität bei ZnS wurden aus Gründen der Meßstatistik am Hochflußreaktor des Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt. Am Pulverdiffraktometer D1A stehen über einen Neutronenleiter Neutronen im thermischen Bereich zur Verfügung, die über einen Germaniummonochromator monochromatisiert werden. Verfeinerungen einer Nickel-Standardmessung mittels Rietveld-Verfahren ergaben dabei eine Wellenlänge von $\lambda = 1.388$Å).

Das Pulverdiffraktometer besteht aus einer Anordnung von

zehn Zählkanälen, die im Winkel von 6° horizontal gegeneinander versetzt sind. Die Messung erfolgte im 2θ-Scan. Die Gerätegeometrie erlaubt es, einen Winkelbereich zwischen $2° < 2\theta < 160°$ bei einer Auflösung von $\Delta d/d = 2 \times 10^{-3}$ (bei $2\theta = 120°$) zu erfassen. Damit konnten Reflexe bis einschließlich 642 (in kubischer Indizierung) gemessen werden. Für die Berechnung der gewünschten Parameter konnten, nach Abzug der von Ofenreflexen überlagerten Reflexe, 16 Intensitätswerte herangezogen werden.

Die Heizung der in einer Vanadiumküvette befindlichen Pulverprobe erfolgte induktiv in einem vom ILL zur Verfügung gestellten Ofen. Leider konnten die Experimente aufgrund von Mängeln in der Elektronik der Meßanordnung nur bis zu einer Temperatur von 1273K durchgeführt werden, da bei höheren Heizströmen die Zählkette über nicht abgeschirmte magnetische Felder beeinflußt wurde.

Temperaturmessung und -regelung erfolgte in dieser Anordnung über WRh5-WRh26-Thermoelemente.

7.3 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die Pulverdiagramme der in Abschnitt 4.1 näher beschriebenen Substanz ZnSE wurden bezüglich Linienbeiträge des Heizofens und Untergrundbeiträge aus der Küvettenstreuung korrigiert und in einem ersten Zyklus im Least-Square-Verfahren an Gaußfunktionen angepaßt.

Die Verfeinerung der Reflexpositionen im Meßprofil lieferte dabei Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur (Tab.8 und Abb.29). Es zeigt sich, daß diese bis zum oberen Meßpunkt bei 1273K linear ansteigen (die Fehler liegen innerhalb der Strichstärke). Der lineare Ausdehnungskoeffizient bestimmt sich dabei aus dieser Steigung zu

$$\alpha_l = 1/a_o \, (\partial a / \partial T)_\beta = (1/a_o) \, 6.25 \times 10^{-4} \text{Å grd}^{-1}$$

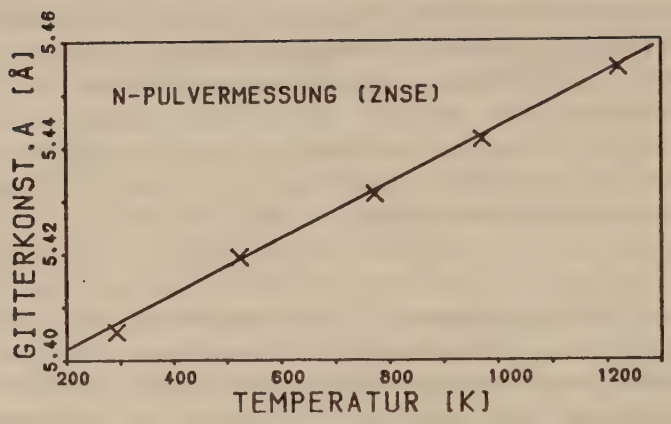


Abb. 29:
Gitterkonstante der kubischen ZnS-Modifikation (aus Verfeinerung von Neutronen-Pulver-Messungen)

Die Auswertung der Messung bezüglich anharmonischer Terme erfolgte in einem anschließenden Verfeinerungszyklus über die vorher bestimmten integralen Reflexintensitäten. Für eine Anpassung im Least-Square-Verfahren mußten die Formeln (7.14) und (7.15) entsprechend modifiziert werden zu:

$$I = FF^* = MSL\left\{b_{Zn}\exp\left[-B_{Zn}c_s\right] + b_S\exp\left[-B_Sc_s\right]\right\}^2$$

für h+k+l=4n und 4n+2

(7.16)

$$I = FF^* = MSL\left\{b_{Zn}^2\exp\left[-2B_{Zn}c_s\right] + b_S^2\exp\left[-2B_Sc_s\right] + 2b_{Zn}b_S\exp\left[-B_{Zn}c_s\right]\exp\left[-B_Sc_s\right]\beta_{hkl}\right\}$$

für h+k+l=4n±1

(7.17)

mit M: Multiplizität des Reflexes hkl
L: Lorentzfaktor für Pulverfall: $L = 1/2\sin^2\theta\cos\theta$

Zu verfeinernde Parameter waren dabei:

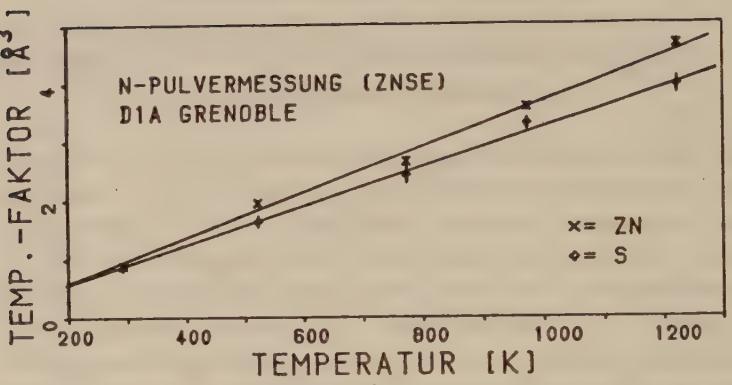
- -der allgemeine Skalierungsfaktor S
- -die Temperaturfaktoren von Zn (B_{Zn}) und S (B_S)
- -die Streulänge von Zn (b_{Zn}) für den Neutronenfall
- -der Anharmonizitätsparameter ß

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind aus Tab.8 ersichtlich, die einzelnen Parameter sind als Funktion der Temperatur in den Diagrammen (Abb.30) eingetragen. Der Unterschied zwischen einer Beschreibung nach rein harmonischer Theorie und einer Theorie, in der die anharmonischen Terme höherer Ordnung im Potentialansatz mitgeführt werden, wird aus erwähnter Tabelle und Abbildung ersichtlich: obwohl die Fehler einzelner Messungen relativ groß sind und die mitaufgeführten Signifikanzwerte nach Hamilton /70/ nur für die Messungen bei 973K und 1223K ausreichende Meßstatistik aufweisen, läßt sich die von der Theorie der Anharmonizität geforderte T^2-Abhängigkeit erkennen.

Aus der Steigung der Kurve berechnet sich ein T-unabhängiger Parameter $ß_m = ß_S-(\alpha_S/\alpha_{Zn})^3 ß_{Zn}$ zu $-5.5(1.4)\times10^{-12}$ ergÅ^{-3}, der in guter Übereinstimmung mit Einkristallexperimenten nach Cooper & Rouse /71/ ist, die einen Wert von $-4.2(1.1)\times10^{-12}$ ergÅ^{-3} ermittelten. Die aufgeführten R-Werte zeigen auch, daß sich eine Mitnahme anharmonischer Terme signifikant bemerkbar macht.

Die Messungen solcher anharmonischer Effekte im Pulverfalle haben den Vorteil gegenüber Einkristallmessungen, daß die dort nötigen Korrekturen (Absorption, Extinktion) unterbleiben können. TDS-Korrekturen wurden überschlagsmäßig zu ca. 4% abgeschätzt, auf eine rechnerische Korrektur wurde hingegen verzichtet, da sie auf die Anharmonizitätsparameter kaum Einfluß haben dürfte (monotones Ansteigen in $\underline{Q}$ bedingt lediglich etwas höhere Absolutwerte der Temperaturfaktoren B_{Zn} und B_S). Analoges gilt für eine Absorptionskorrektur!

Die Ergebnisse dieser Auswertung wurden teilweise bereits veröffentlicht (/72/).



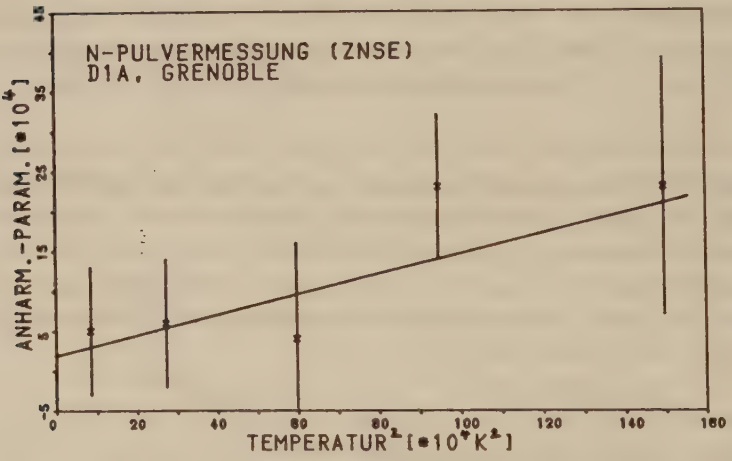


Abb. 30:
Temperaturfaktoren b_{Zn} und b_S (a) sowie Anharmonizitätsparameter ß als Funktion von T bzw. T^2 (aus Verfeinerungen von Neutronen-Pulver-Messungen).

Tab. 8:

Verfeinerung einzelner Parameter aus Neutronenmessung: D1A Grenoble

I) ß=0:

T(K)	a_o(Å)	b_{Zn}	B_{Zn}(Å^3)	B_S(Å^3)	R-Wert
293	5.4053(2)	.552(10)	.887(27)	.864(63)	2.05
523	5.4194(2)	.555(14)	1.951(43)	1.647(89)	2.35
773	5.4313(4)	.551(13)	2.647(61)	2.396(131)	2.49
973	5.4416(4)	.503(9	3.613(64)	3.347(115)	3.19
1223	5.4548(5)	.525(11)	4.610(80)	3.990(139)	2.54

II) ß verfeinert

T(K)	b_{Zn}	B_{Zn}(Å^3)	B_S(Å^3)	ß	R-Wert
293	.552(10)	.884(27)	.861(62)	-.0005(8)	2.01
523	.555(14)	1.947(42)	1.644(87)	-.0006(8)	2.29
773	.552(13)	2.645(60)	2.391(129)	-.0006(12)	2.45
973	.504(7)	3.579(54)	3.328(94)	-.0022(9)	2.60
1223	.525(10)	4.648(72)	4.004(120)	-.0025(14)	2.18

8. Zusammenfassung

Die strukturell einfach aufgebaute Substanz ZnS zeigt viele physikalisch interessante Erscheinungen, die sich einem allzu einfachen Bild entziehen. Die Interpretation experimenteller Befunde wird dadurch erschwert, daß die Kristalle im Gesamtverband kein einheitliches Verhalten zeigen, sondern daß Gitterstörungen - wie sie in solchen Stapelstrukturen verhältnismäßig leicht zu induzieren sind - eine Ausdehnung energetisch möglicher Prozesse über den Gesamtkristall verhindern können (Polytypie mittels Wachstumsmechanismus in Form von Schraubenversetzungen, Umwandlung der kubischen in die hexagonale Phase und deren Rückumwandlung).
Für solche Eigenschaften ist weniger der Chemismus verantwortlich zu machen, sondern es ist anzunehmen, daß die thermische Vorgeschichte des Kristalles (Züchtungs- und Abkühlungsbedingungen) die ausschlaggebende Rolle spielt.
Dadurch erweist sich ZnS als eine Substanz, die unter gleichen experimentellen Bedingungen, abhängig vom jeweils vorliegenden Kristall, ja selbst von einzelnen Kristallbereichen, völlig verschiedene Ergebnisse liefern kann. Aus diesem Grunde wurden auch die in dieser Arbeit durchgeführten umfassenden Einzeldiskussionen für nötig erachtet.

Die Ausbildung polytyper Strukturen im System Zinkblende-Wurtzit konnte dabei einem Temperaturbereich zugeschrieben werden, der identisch ist mit dem Übergangsbereich von der kubischen Tief- in die hexagonale Hochtemperaturphase. Wenn auch die langperiodischen Polytypen sicherlich keine eigentlichen Phasen im thermodynamischen Sinne sind, gibt es Hinweise dafür, daß die kurzperiodischen polytypen Strukturen (4H, eventuell auch 6H) durchaus echte Phasen sein könnten. Trotzdem ist es auch bei ihnen möglich, daß sie - wie bei den langperiodischen Polytypen angenommen - an energetisch begünstigten Stellen aus einer rein zufälligen Konfiguration heraus über Schraubenversetzungsmechanismen kleineren Kristallbereichen aufgeprägt werden können. Das ist insbesondere dann anzunehmen, wenn die Reflexintensitäten bei deutlicher Schärfe des Reflexes nur sehr gering

sind.
Die mit der Polytypie gleichzeitig zu beobachtende 1-dimensionale Fehlordnung ist bei ZnS nicht in direktem Zusammenhang mit dieser Polytypie zu sehen, sondern als eine, ab einer bestimmten Temperatur energetisch mögliche, Umstapelung von Schichten (die polytypen Reflexe sitzen im allgemeinen auf dem diffusen Untergrund diskret auf).

Der Übergang von der kubischen Tieftemperaturstruktur des Sphalerits zur hexagonalen Hochtemperaturstruktur des Wurtzits ist als Phasenübergang 1.Ordnung zu betrachten, wobei sich vielfach ein Verhalten erkennen läßt, wie es martensitischen Umwandlungen zugeschrieben wird, wenn auch eine eindeutige Klassifizierung der Umwandlung als martensitisch nicht möglich ist.
Ein solcher Übergang kann bei kristallinem Pulver in jedem Falle gefunden werden. Er tritt hier als Übergangsbereich mit Koexistenz von kubischer und hexagonaler Phase auf. Bei Einkristallen sind solche Phasenübergänge zwar auch zu beobachten, sie sind jedoch vielfach durch innerkristalline Störungen blockiert. Außerdem ist bei diesen Kristallen anzunehmen, daß diese Umwandlung nicht homogen über den Gesamtkristall hinweg verläuft, sondern voneinander unabhängig in kristallinen Einzelbereichen. Ein kooperatives Verhalten dieser Einzelbereiche wird dabei in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte des Kristalls (innere Störfelder) sehr häufig unterbunden. Lediglich im Falle vollkommen geordneter Einkristalle (natürliche Kristalle) sind Verläufe zu erwarten, wie sie beim Pulver beobachtet werden.
So brachte kontinuierliches Hochheizen von Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes bis über 1400K bei den bereits anfänglich fehlgeordneten synthetischen Kristallen in keinem Falle einen Übergang kubisch-hexagonal, wohingegen Schockeffekte (direktes Hochheizen bis weit in den hexagonalen Stabilitätsbereich oder wechselweises Heizen und Abkühlen bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur) eine Ausbildung der Hochtemperaturstruktur bedingten.

Eine Rückumwandlung in die kubische Ausgangsphase bei kontinuierlichem Abkühlen konnte nicht beobachtet werden, so daß der Prozeß der Phasenumwandlung entweder als irreversibel zu betrachten ist, oder daß die Rückumwandlung hexagonal-kubisch ebenfalls stark blockiert wird. Wenn auch Reversibilität in Einzelkristalliten durchaus für möglich gehalten werden muß, so ist das Verhalten im kristallinen Gesamtverband doch als irreversibel anzusehen: die Einkristalle zeigen in allen Fällen einen Zerfall in Kristallite und meist eine Verzwillingung, die bei Abkühlvorgängen nicht mehr rückgängig gemacht werden können.

Die untersuchten synthetischen Kristalle (kubisch), gezüchtet aus der Dampfphase, sind stets gekennzeichnet durch eindimensionale Lagenfehlordnung. Auch die bei Raumtemperatur vollkommen geordneten natürlichen Kristalle vom Picos d'Europa (Santanderblende) ordneten bei direktem Hochheizen (Temperversuche) in allen Fällen mit Erreichen des Übergangsbereichs ab 1288K statistisch um.
Die Untersuchungen zeigten, daß sich die Intensitätsverhältnisse auf den Gitterstäben mit $(h-k)\neq 0 \bmod 3$ im Rahmen der 1-dimensionalen Fehlordnungstheorie nach Jagodzinski zufriedenstellend beschreiben lassen, wenn auch betont werden muß, daß das erwähnte unterschiedliche Verhalten in verschiedenen Kristallbereichen eine quantitative Aussage erschwert. Hier ist mit inkohärenten Überlagerung von Streuwellen aus den kristallinen Einzelbereichen zu rechnen. Hinweise darauf geben die Ergebnisse im Falle von BC10, bei dem ein Phasenübergang im Rahmen dieser Theorie quantitativ verfolgt wurde und bei dem additive Überlagerungen mehrerer Intensitätsfunktionen zur Beschreibung der experimentellen Befunde nötig sind. Eine solche Überlagerung ist aufgrund der Unbestimmtheit einzelner Parameter zweier gleicher analytischer Funktionen allerdings nur dann möglich, wenn eine klare Vorstellung über die strukturelle Ausbildung einzelner Kristallbereiche existiert bzw. wenn die experimentellen Kurven entsprechende Hinweise liefern.
Es ist aber bei einem solchen Vorgehen nur bedingt möglich, Schlüsse auf den komplizierten innerkristallinen Aufbau

eines ZnS-Kristalles zu ziehen. Einfacher ist dagegen die Interpretation, wenn eine additive Intensitätsüberlagerung aus fehlgeordneter und zusätzlich geordneter Phase (Gaußfunktion) zu einem befriedigenden Ergebnis führt. In diesem Falle ist anzunehmen, daß sich einzelne Bereiche einem Übergang von einer geordneten Struktur zu statistischer Fehlordnung entweder entziehen oder einen schnellen Übergang ohne Keimbildung durchmachen.

Bei Neutronenmessungen hat es sich gezeigt, daß Vorläufereffekte, die einen eventuellen Phasenübergang kubisch-hexagonal ankündigen könnten, nicht zu beobachten sind.
Diese Neutronenmessungen haben außerdem erwiesen, daß sich anharmonische Terme im Schwingungsspektrum der Kristalle selbst in kristallinem Pulver nachweisen lassen, sofern eine ausreichende Zählstatistik vorliegt.

9. Anhang

Anhang A

Herleitung der Intensitätsgleichung im Rahmen der 1-dimensionalen Fehlordnungstheorie (Differenzenmethode nach Jagodzinski)

Für die gestreute Intensität im Falle einer 1-dimensionalen Fehlordnung ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Richtung $\underline{c}^*$ Fehlordnungsrichtung ist, die Intensität zu:

$$I=AA^*=\sum\sum S_{j3}S_{j3},\exp\left[-2\pi i(\underline{r}_{j3}-\underline{r}'_{j3})\underline{s}/\lambda\right] \qquad (A.1)$$

Dabei sind:

$\underline{r}_j = x_j\underline{a} + y_j\underline{b} + z_j\underline{c}$
a,b,c: Gitterkonstanten,

x_j,y_j,z_j: Lageparameter der Atome j in der Elementarzelle,

S_{j3}: Strukturfaktor der j-ten Elementarzelle,

$\underline{r}_{j3}-\underline{r}'_{j3}$: Interferenzterm, der Streuung an einem Atom in Zelle j und einem Atom in Zelle j' beschreibt; der Index "3" bezieht sich auf die Fehlordnungsrichtung $\underline{c}$.

Das Problem besteht nun darin, bei gegebener Besetzung irgendeiner Zelle j das Streuvermögen der um m Schritte entfernten Zelle j'=j+m zu finden. Die Gesamtintensität ergibt sich dann zu

$$I=\sum\sum S_jS_{j+m}\exp\left[-2\pi i\underline{r}_m(\underline{s}/\lambda)\right] \qquad (A.2)$$

Bei einer geordneten Struktur mit $S_j=S_{j+m}$ führt das zu folgendem Intensitätsausdruck:

$$I=\sum(N_3-/m/)SS^*\exp\left[-2\pi i\underline{r}_m(\underline{s}/\lambda)\right] \qquad (A.3)$$

Zur Beschreibung der fehlgeordneten Struktur sucht man hingegen für $S_j S^*_{j+m}$ einen Mittelwert. Dieses Problem kann entweder mittels Differenzenmethode (Aufstellung von Differenzengleichungen für $S_j S^*_{j+m}$) oder mittels Matrizenmethode gelöst werden und ist abhängig von der Zahl der Schichten, die in Betracht gezogen werden (Reichweite s).

1. s=0:
Die bereits von Wilson/56/ aufgestellte Intensitätsgleichung kann in diesem Falle beibehalten werden:

$$I = R \sum_{m=-(N_3-1)}^{(N_3-1)} (N_3 - /m/) \overline{S_{j3} S^*_{j3+m}} \exp\left[-2\pi i m l\right] \qquad (A.4)$$

$$\mathcal{R} = \frac{\sin^2 \pi N_1 h}{\sin^2 \pi h} \frac{\sin^2 \pi N_2 k}{\sin^2 \pi k}$$ Gitterfunktion in den geordneten Richtungen

Da $\overline{S_{j3} S^*_{j3+m}}$ unabhängig von m ist, ergibt sich die mittlere Intensität zweier um m Schritte entfernter Schichten zu

$$\overline{S_{j3} S^*_{j3+m}} = \begin{cases} /\overline{S_{j3}}/^2 & \text{für } m=0 \\ /\overline{S_{j3}}/^2 & \text{für } m \neq 0 \end{cases} \qquad (A.5)$$

Das führt nach Ausrechnung des Summationsgliedes in (A.4) auf folgenden Ausdruck für die Intensität:

$$I = R \left[N_3 (\overline{/S_{j3}/^2} - /\overline{S_{j3}}/^2) + /\overline{S_{j3}}/^2 \frac{\sin^2 N_3 \pi l}{\sin^2 \pi l} \right] \qquad (A.6)$$

Hierbei lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

a) $/\overline{S_{j3}}/^2 = 0$ nur diffuse Intensität:
$I = N_1^2 N_2^2 N_3 \overline{/S_{j3}/^2}$

b) $/\overline{S_{j3}}/^2 = \overline{/S_{j3}/^2}$ nur scharfe Reflexe der Maximalintensität:

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3^2 \overline{/S_{j3}/^2}$$

2. s=3:

Das Problem der Intensitätsbestimmung bei 1-dimensionaler Fehlordnung besteht darin, für den Mittelwert $\langle S_{j3} S^*_{j3} \rangle$ in (A.3) einen adäquaten Ausdruck zu finden, was beim Übergang auf die Reichweite s=3 darauf hinausläuft, die Wahrscheinlichkeit des Ausfalls einer geordneten Schicht in Abhängigkeit vom Ordnungszustand ihrer Umgebung zu betrachten: dabei ist die Wahrscheinlichkeit P_m, daß die m-te Schicht gleich der Bezugsschicht j_3 ist, abhängig von den Schichten m-1, m-2 und m-3.

Schicht:

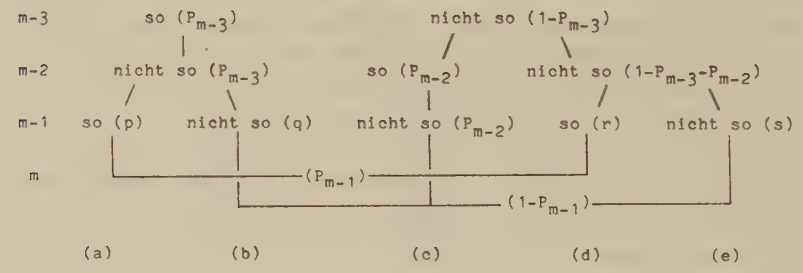


Abb. 31:

Schema der Wahrscheinlichkeiten für drei aufeinanderfolgende Schichten. Möglichkeiten der Abfolge (wenn m-te Schicht eine A-Schicht):

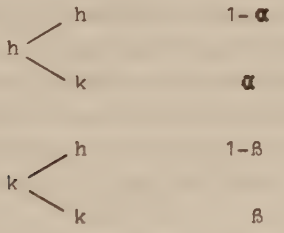
(b) ABCA: kubisch - kubisch
(c) ABAB: hexagonal - hexagonal
oder
ABAC: kubisch - hexagonal
(e) ABCB: hexagonal - kubisch

(nach Jagodzinski /4/).

Die Anordnungsmöglichkeiten der Abb.31 führen dabei auf folgende Bestimmungsgleichungen:

$$
\begin{aligned}
&1.\ p+r = P_{m-1}\\
&2.\ q+s+P_{m-2} = 1-P_{m-1}\\
&3.\ p+q = P_{m-3}\\
&4.\ r+s = 1-P_{m-2}-P_{m-3}
\end{aligned}
\qquad (A.7)
$$

P_m bestimmt sich dabei aus den auf "nicht so" endenden Wegen (Verbot benachbart gleicher Schichten!). Unter der Annahme, daß die m-te Schicht eine A-Schicht sei, führt das zu einem Übergang k-k in (b), h-k in (e) und k-h bzw. h-h in (c). Während die Verhältnisse in (b) und (e) eindeutig festgelegt sind, lassen sich für (c) nur Wahrscheinlichkeiten angeben. Zur Ermittlung von P_m sind nun die Wahrscheinlichkeiten q und s, sowie die hexagonalen und kubischen Anteile in (c) zu bestimmen. Mit der Definition



(A.8)

gilt:

$$P_m = q\beta + s\alpha + (1-\alpha)h + (1-\beta)k \qquad (A.9)$$

$$\text{mit } h+k = P_{m-2}.$$

Die Wahrscheinlichkeiten q,r,s lassen sich aufgrund einer Überbestimmung von (6.7) nur als Funktion der Variablen p lösen, was mittels eines in /4/ angegebenen Verzweigungsschemas leicht möglich ist und auf folgende endgültige Differenzengleichung führt (p ist abhängig von der Schicht, worauf sich die Subskripte beziehen):

$$p_m - p_{m-2}(\alpha-\beta)^2 = P_{m-2}\left[1-\alpha+\beta(\alpha-\beta)\right] \qquad (A.10)$$

Auch die kubischen und hexagonalen Anteile in (A.9) lassen sich mittels erwähnten Schemas bestimmen. Damit ergibt sich eine Differenzengleichung 5. Grades in p_m, deren homogene Gleichung die allgemeine Lösung

$$p_m = C_0+C_1x_1^m+C_2x_2^m+C_3x_3^m+C_4x_4^m+C_5x_5^m \tag{A.11}$$

besitzt.
Die charakteristische Gleichung läßt sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Wertepaar α, β auf eine Gleichung 4. Grades mit zwei reellen und zwei komplexen Eigenwerten x_2-x_5 zurückführen:

$$x^4+\beta x^3+\left[(2\alpha-1)-(\alpha^2-\beta^2)\right]x^2+(\alpha-\beta)(1-\alpha)x-(\alpha-\beta)^2 = 0 \tag{A.12}$$

Um die a-Posteriori-Wahrscheinlichkeit P_m zu ermitteln, kommt es darauf an, die Konstanten C_ν in (A.11) zu berechnen, was aufgrund der Erfüllungsbedingungen der inhomogenen Gleichung und 5 Randbedingungen (a-priori- und a-posteriori-Wahrscheinlichkeiten für kubische bzw. hexagonale Ordnungsgebiete in der Struktur) möglich ist.

Damit ergeben sich die a-Posteriori-Wahrscheinlichkeiten P_m zu

$$P_m = 1/3 + K_2'x_2^m + K_3'x_3^m + K_4'x_4^m + K_5'x_5^m \tag{A.13}$$

mit

$$K_\nu' = C_\nu \frac{x_\nu^2 - (\alpha-\beta)^2}{1 - \beta + \beta(\alpha-\beta)}$$

Da jedoch die Ausgangsschicht sowohl zur hexagonalen als auch zur kubischen Ordnung gehören kann, ist noch die Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, an einer beliebigen Stelle des Kristalls ein hexagonal bzw. kubisch geordnetes Gebiet zu finden. Mit (A.8) gilt:

$$w_h = \frac{1-\beta}{1-\beta+\alpha} \qquad w_k = \frac{\alpha}{1-\beta+\alpha} \tag{A.14}$$

Für die Nachfolgewahrscheinlichkeit P_m folgt dann:

$$\begin{aligned} P_m &= w_h P_{mh} + w_k P_{mk} \\ &= 1/3 + \sum_{\nu=2}^{5} K_\nu x_\nu^m \end{aligned} \tag{A.15}$$

wobei gilt:

$$K_\nu = \frac{x_\nu + x_1}{(x_1-1)\prod_{\nu'=2}^{5}(x_{\nu'}-x_\nu)} \left\{ \frac{1}{3}\prod_{\nu'=2}^{5}(1+x_{\nu'}) - \frac{1}{1-x_1}\left[g(x_{\nu'}) + 1 - \alpha - \alpha x_1 \right] \right\}$$

$$g(x_{\nu'}) = \left[(1+x_a x_b)(1+x_c x_d) + (x_a+x_b)(x_c+x_d) \right]$$

(a,b,c,d stehen dabei für 1-5 ($\nu \neq \nu'$))

Damit erhält man die endgültige Intensitätsgleichung zu

$$\begin{aligned} I = |F|^2 R \Bigg\{ & \frac{1+2Q}{3} \frac{\sin^2 N_3 \pi l}{\sin^2 \pi l} \\ & + (1-Q) \sum_{\nu=2}^{5} \Bigg[\frac{K_\nu N_3 (1-x_\nu^2)}{1 - 2x_\nu \cos 2\pi l + x_\nu^2} \\ & + 2(1-Q) K_\nu \frac{2x_\nu^2 - x_\nu(1+x_\nu^2)\cos 2\pi l + x_\nu^{N_3+1}\cos 2\pi l (N_3+1)}{(1 - 2x_\nu \cos 2\pi l + x_\nu^2)} \\ & \times \frac{-2x_\nu^{N_3+2}\cos N_3 2\pi l + x_\nu^{N_3+3}\cos(N_3-1)2\pi l}{(1 - 2x_\nu \cos 2\pi l + x_\nu^2)} \Bigg] \Bigg\} \end{aligned} \tag{A.16}$$

Dabei sind:

$Q = \cos(2/3\pi(h-k))$

$/F/^2$: Quadrat der Strukturamplitude einer Schicht

N_i: Anzahl der Translationen in Gitterrichtung i.

Anhang B

Bestimmung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten α und β

Grundlage für die Bestimmung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten α und β ist die charakteristische Gleichung (A.12), aus der sich der Zusammenhang zwischen den Eigenwerten und den gesuchten Parametern über einen Koeffizientenvergleich mit einer allgemeinen Gleichung 4. Grades bestimmen läßt. Zieht man noch in Betracht, daß die Eigenwerte x_4 und x_5 konjugiert komplex sind ($x_4 = \varrho e^{i\varphi}$, $x_5 = \varrho e^{-i\varphi}$), dann führt die Rechnung auf folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\beta = -(x_2+x_3+2\varrho\cos\varphi) \qquad (B.1)$$

$$(2\alpha-1) - (\alpha^2-\beta^2) = x_2x_3 + 2\varrho(x_2+x_3)\cos\varphi + \varrho^2 \qquad (B.2)$$

$$(\alpha-\beta)(1-\alpha) = -2x_2x_3\varrho\cos\varphi - (x_2+x_3)\varrho^2 \qquad (B.3)$$

$$(\alpha-\beta)^2 = -x_2x_3\varrho^2 \qquad (B.4)$$

Da dieses Gleichungssystem zweifach überbestimmt ist, lassen sich α und β iterativ optimieren, wobei die in Tab.6 aufgeführten Werte Ergebnisse von Mittelwertbildungen aus den einzelnen Lösungen sind. Der so errechnete Wert wurde dann als relevant betrachtet, wenn alle Einzelwerte innerhalb der maximal 2-fachen Standardabweichung vom Mittelwert lagen.

In den Fällen, in den nur Reflexe einer dominierenden Struktur auftreten, stehen nur zwei Parameter für die Bestimmung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten zur Verfügung. Bereits aus Tab.3 in /4/ ist zu entnehmen, daß eine Bestimmung von α und β, wie sie rein formal aus jeweils zwei Eigenwerten entweder für die kubische oder für die hexagonale Struktur durchgeführt werden kann, auf nicht eindeutige Lösungen führt. So ergibt bspw. ein ϱ-Wert von 0.89 ($\varphi \approx 120°$) bei differierendem α ($0 < \alpha < 1$) jeweils ein gleiches β von etwa 0.90. In einem solchen Falle wurde ein relevantes Wertepaar α,β über Plausibilitätsbetrachtungen als bestmöglich ausgewählt: bei rein kubischen Reflexen kann davon ausgegangen werden, daß neben β auch α gegen den

Wert 1 tendiert, womit entsprechende Wertepaare als wahrscheinstmöglich favorisiert wurden. Eine analoge Betrachtung erfolgte für die rein hexagonalen Strukturen.
Die aus solchen Überlegungen errechneten Werte für den eigentlich unbestimmten Parameter (α im Falle einer kubischen, ß im Falle einer hexagonalen Struktur) ergaben in allen Fällen Wahrscheinlichkeiten w_k (Gleichung (A.14)), die im wesentlichen mit den eindeutig bestimmbaren Nachfolgewahrscheinlichkeiten (ß im kubischen, α im hexagonalen Falle) übereinstimmten, was als Kriterium für die Rechtfertigung eines solchen Vorgehens angesehen wurde.

Die Bestimmung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten aus jeweils nur zwei Eigenwerten kann im Falle einer hexagonalen Struktur direkt nach Gleichung (A.12) erfolgen, im Falle der dominierenden kubischen Struktur mit komplexen Eigenwerten lassen sich die Rechnungen anhand der Formeln (B.1) bis (B.4) durchführen.

Anhang C

Anmerkungen zum Chemismus

Chemische Analysen der Substanzen ZnSA und ZnSE wurden sowohl mit Röntgenfluoreszenz- als auch mit Atomabsorptionsmethoden durchgeführt und sind der Tab.9 zu entnehmen.

Tab. 9:
Quantitative chemische Analysen

Element	ZnSA	ZnSE
	[ppm]	
Mn	10-15	--
Mg	32-39	200-250
Ca	57-59	13
Cd	1160-1200	30-31
Fe	3000-3200	12

Sonstige Elemente waren nur sehr untergeordnet enthalten und ließen sich quantitativ nicht bestimmen.

Im Falle des synthetischen Kristalles ZnSB waren Analysen aufgrund geringer Substanzmenge (nur kleine Einkristalle wurden zur Verfügung gestellt) nicht möglich, es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß diese Kristalle chemisch rein sind /22/.

Die hohen Gehalte an Fremdatomen (Fe,Cd) bei den natürlichen Kristallen vom Picos d'Europa könnten durchaus auch das Umwandlungsverhalten dieser Kristalle beeinflussen. In dieser Richtung wurden allerdings keine Untersuchungen durchgeführt. Im allgemeinen gab es auch auf den Aufnahmen keinerlei Hinweise darauf, daß eine orientierte Einlagerung solcher Fremdatome erfolgt. In einem Falle jedoch konnten sehr schwache diffuse Intensitäten auf Gitterstäben mit h-k=0(mod 3) gefunden werden, die sich im Rahmen einer 1-dimensionalen Lagenfehlordnung nicht deuten lassen. Die Ursache dieser diffusen Intensität könnte einer orientierten Einlagerung von Fremdatomen auf den Plätzen der dichtesten Kugelpackung zuzuschreiben sein.

11. Literaturverzeichnis:

/1/ Allen,E.T. & Crenshaw,L.L: Z.Anorg.Chem. 179 (1913) 125

/2/ Shoji,H.: Z.Krist. 84 (1933) 74

/3/ Jagodzinski,H.: Acta Cryst. 2 (1949) 201

/4/ Jagodzinski,H.: Acta Cryst. 2 (1949) 208

/5/ Jagodzinski,H.: Acta Cryst. 2 (1949) 298

/6/ Strock,L.W. & Brophy,V.A.: Am.Miner. 40 (1955) 94

/7/ Evans,H.T. & McKnight,E.T.: Am.Miner. 44 (1959) 1210

/8/ Haussühl,S. & Müller,G.: Miner.Petr.Mitt. 9 (1963) 28

/9/ Daniels,B.K: Phil.Mag. 14 (1966) 487

/10/ Steinberger,I.T., Kiflawi,I., Kalman,Z.H., Mardix,S.: Phil.Mag. 27 (1973) 159

/11/ Müller,H.: N.Jb.Min.Abh. 84 (1952) 43

/12/ Hill,V.G: Acta Cryst. 9 (1956) 821

/13/ Akizuki,M.: Am.Miner. 66 (1981) 1006

/14/ Fleet,M.: Am.Miner. 62 (1977) 540

/15/ Gobrecht,H., Nelkowski,H., Baars,J.W., Brandt,G. in "Int. Lumineszenz-Symposium", München (1965)

/16/ Jagodzinski,H.: N.Jb.Min.,Mh, 10 (1954) 209

/17/ Dawson,B. & Willis,B.T.M.: Proc.Roy.Soc. A 298 (1967) 307

/18/ Ulrich,F. & Zachariasen,W.: Z.Krist. 62 (1925) 260

/19/ Kullerud,G.: Norsk geol.Tidsskr. 32 (1953) 61

/20/ Czyak,S.J., Reynolds,B.C., Allen,R.C., Reynolds,C.C.: J.Opt.Soc.Amer. 44 (1954) 864

/21/ Beutell,A. & Matzke,M.: ZBl.Min. etc. (1915) 263

/22/ Broser,R.: pers. Mitteilung

/23/ Adlhart,W., Tzafaras,N., Sueno,S., Jagodzinski,H. & Huber,H.: J.Appl.Cryst. 15 (1982) 236

/24/ D'Ans-Lax: "Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd.I", Berlin (1967) 910

/25/ Buerger,M.J.: "X-Ray Crystallography", John Wiley, New York (1953)

/26/ Peibst,H.: Z.Physik.Chem. 223 (1963) 193

/27/ Schneer,C.J.: Acta Cryst. 8 (1955) 279

/28/ Jagodzinski,H.: N.Jb.Min.,Mh., 3 (1954) 49

/29/ Frank,F.C.: Phil.Mag. 42 (1951) 1014

/30/ Mitchell,R.S.: Z.Krist. 109 (1957) 1
/31/ Krishna,P.& Verma,A.R.: Z.Krist. 121 (1965) 36
/32/ Alexander,E., Kalman,Z.H., Mardix,S.& Steinberger,I.T.: Phil.Mag. 21 (1970) 1237
/33/ Ramsdell,L.S.: Am.Miner. 32 (1947) 64
/34/ Hägg,G.: Arkiv.För.Kemi, Mineralogi och Geologie 16B (1943) 1
/35/ Zhdanov,G.S.: Compt.Rend.Acad.Sci.URSS 48 (1945) 43
/36/ Baumhauer,H.: Z.Krist. 50 (1912) 33
/37/ Thibauld,N.W.: Am.Miner. 29 (1944) 249 und 327
/38/ Lundqvist,D.: Acta Chem.Scand. 2 (1948) 177
/39/ Hayashi,A.: J.Mineral.Soc.Japan 4 (1960) 363
/40/ Knippenberg,W.F.: Philips Res.Rept. 18 (1963) 161
/41/ Jagodzinski,H.: Acta Cryst. 7(1954) 300
/42/ Lemmlein,G.G.: Doklady Akad.Nauk.SSSR 58 (1947) 1939
/43/ Verma,A.R.: Nature 167 (1951) 939
/44/ Verma,A.R.: Phil.Mag. 42 (1951) 1005
/45/ Verma,A.R.: Nature 168 (1951) 430
/46/ Verma,A.R.: Nature 168 (1951) 783
/47/ Amelinckx,S.: Nature 168 (1951) 431
/48/ Amelinckx,S.: J.Chim.phys. 48 (1951) 475
/49/ Amelinckx,S.: J.Chim.phys. 49 (1952) 411
/50/ Amelinckx,S.: J.Chim.phys. 50 (1953) 45
/51/ Verma,A.R.: Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. phys.Chem. 56 (1952) 268
/52/ Bhide,V.G.: Z.Krist. 109 (1957) 81
/53/ Votava,E., Amelinckx,S. & Dekeyser,W.: Physica 19 (1957) 1163
/54/ Landau,L.D.: Phys.Z.Sowjet. 12 (1937) 579
/55/ Lifschitz,J.M: Phys.Z.Sowjet. 12 (1937) 623
/56/ Wilson,A.J.C.: Proc.Roy.Soc. A 18) (1942) 277
/57/ Hendricks & Teller: J.Chem.Phys. 10 (1942) 147
/58/ Kakinoki,J. & Komura,Y.: J. Phys.Soc.Jap. 7 (1952) 30
/59/ Kakinoki,J. & Komura,Y.: J.Phys.Soc.Jap. 9 (1954) 169 u.177
/60/ Kakinoki,J. & Komura,Y.: Acta Cryst. 19 (1967) 137
/61/ Jagodzinski,H.: Acta Cryst. 7 (1954) 17
/62/ Ibers,J.A. & Hamilton,W.C. (ed.): "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol.IV (Kynoch-Press, Birmingham,1974)

/63/ Mardix,S., Kalman,Z.H. & Steinberger,I.T.:
Acta Cryst. A24 (1968) 464
/64/ Onsager, L.: Phys.Rev. 65 (1944) 117
/65/ Roy,R.: "A Syncretist Classification of Phase-
Transitions" in: Cross,L.E.(ed.): "Phase
Transitions", Pergamon, New York (1973)
/66/ Kaufman,L. & Cohen,M.:"Thermodynamics And Kinetics Of
Martensitic Transformations" in "Progr.Metal.Phys.",
Vol.7,Ch.4, Pergamon, London, 1958
/67/ Clapp,P.C.: Phys.stat.sol. B57 (1973) 561
/68/ Willis,B.T.M. & Pryor,A.W.: "Thermal Vibrations
in Crystallography", Cambridge University Press (1975)
/69/ Dawson,B.: Proc.Roy.Soc. A298 (1967) 255
/70/ Hamilton,W.C.: Acta Cryst. 18 (1965) 502
/71/ Cooper,M.J., Rouse,K.D. & Fuess,H.:
Acta Cryst. A29 (1973) 49
/72/ Boysen,H. & Steger,G.: "Neutron Scattering -
1981", Americ. Institute Of Physics, New York (1982)
/73/ Verma,A.R. & Krishna,P.: "Polymorphism And Polytypism
In Crystals", J.Wiley & Sons, Inc., New York (1966)
/74/ Acta Cryst. A33 (1977) 681 (Empfehlung der IUCr)

Herrn Prof. Dr.Dr.hc Jagodzinski danke ich für die Anregung zu diesem Thema, sowie für zahlreiche klärende Gespräche und Diskussionen während der Entstehung dieser Arbeit.

Frau Dr. Broser danke ich für die Zurverfügungstellung synthetischer Kristalle.

Meinen Kollegen danke ich für hilfreiche Hinweise. Dabei gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. H. Boysen für sehr fruchtbare Diskussionen und für seine Hilfe bei Messung und Auswertung der Daten vom D1A Grenoble. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. F.Frey für kritische Anmerkungen.

Weiterhin danke ich den einzelnen Mitarbeiter der instituts-eigenen Werkstatt für ihre Unterstützung bei notwendigen technischen Anfertigungen, wobei mein namentlicher Dank Herrn Wiechers für viele konstruktiven Hilfen und Herrn Berger für den Bau eines Hochtemperaturofens gilt.

Ich bedanke mich ferner bei Herrn Gappa für photographische Reproduktionen, der in dieser Arbeit abgelichteten Bilder.

Ich danke auch Herrn Dr. Weber-Dieffenbach vom Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie, Abteilung für Geochemie und Lagerstättenkunde für die qualitativen und quantitativen chemischen Analysen der Substanzen ZnSA und ZnSE mittels Atomabsorption und Röntgenfluoreszenz.

Nicht zuletzt gilt mein Dank der Rechnergruppe des Beschleu-nigerlabors in Garching für die Benutzungsmöglichkeit von Rechner und Programmen zur Reinschrift dieser Arbeit

Diese Arbeit wurde durch das BFMT finanziell unterstützt.

Lebenslauf

von Georg Steger, geboren am 19.Juli 1948 in Kleinwallstadt (Main).

Eltern: Andreas Steger und Frieda Steger, geb. Leeb

Schulbesuch und Berufsausbildung:

1954 - 1961 Volksschule Kleinwallstadt
1961 - 1964 Staatliche Realschule in Obernburg (Main)
1964 - 1968 Lehre zum Bankkaufmann bei der Bayerischen Hypotheken- und Wechsel-Bank, Obernburg und 1-jährige Tätigkeit im erlernten Beruf
1968 - 1970 Vorbereitung auf das Abitur im 2.Bildungsweg
1970 Ablegung des Abiturs als Schulexterner am Elisabethengymnasium, Frankfurt (Main)

Bundeswehr:

1970 - 1971 Dienstzeit im Funkkorps in Dillingen/Donau und in Ulm

Studium:

1971 - 1973 Studium der Mineralogie an der Karl-Rupprecht-Universität, Heidelberg
1973 - 1977 Studium der Mineralogie mit Kernfach Kristallographie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
1977 Diplomprüfung und -arbeit am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Ludwig-Maximilian-Universität, München

Hochschultätigkeit:

Ab 1977	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Ludwig-Maximilian-Universität, München